



C.N.I.D.E.C.A

*COMPAGNIE NATIONALE
DES INGENIEURS
DIPLOMES EXPERTS
PRES LES COURS D'APPEL ET
LES JURIDICTIONS ADMINISTRATIVES*



C.N.E.C.J.

*COMPAGNIE NATIONALE
DES EXPERTS
CHIMISTES JUDICIAIRES*

COLLOQUE DU 7 OCTOBRE 2010

**Sous la présidence de Mr Pascal DOPPELT
Président de la CNECJ et du Collège Chimie de la CNIDECA**

« La juste place de la chimie dans l'expertise judiciaire »

*Le Pavillon Dauphine
Place du Maréchal de Lattre de Tassigny
75116 PARIS*

SOMMAIRE

Introduction par Mr Pascal DOPPELT ,	2 pages
« La chimie en France : une industrie performante » Mr Philippe PRUDHON Directeur des Affaires Techniques de l'Union des Industries Chimiques	27 pages
« Pathologies de la construction - l'utilisation de la chimie » Mr Nelson DA SILVA Ingénieur Pathologie Vinci Construction	32 pages
Étude de cas : Mr François JEHENNE Expert CNIDECA	11 pages
« Maîtrise de la mise en œuvre des polymères » Mme Laurence COUVREUR Ingénieur Développement ARKEMA	30 pages
Étude de cas : Mr Simon CHOUMER Expert CNIDECA-CNECJ	5 pages

Pascal DOPPELT
Directeur de Recherches au CNRS
Expert près la Cour d'Appel de Paris
Expert près les Cours Administratives d'Appel de Paris et de Versailles
Président de la CNECJ et du Collège Chimie de la CNIDECA

Messieurs les Magistrats, Mesdames Messieurs les Avocats, chères consœurs chers confrères.

C'est avec plaisir que nous vous accueillons au Pavillon Dauphine pour un colloque technique sur la chimie.

C'est, j'oserais le dire, un préliminaire en 2010 de l'année internationale de chimie qui se tiendra en 2011.

Pourquoi avoir choisi le titre « la juste place de la chimie dans l'expertise judiciaire ?

L'article 2 de la loi du 29 juin 1971 modifié par la loi du 11 février 2004 a contribué de façon significative à la sélection des experts judiciaires en ce que l'expert doit demander sa réinscription sur les listes tous les 5 ans avec un certain nombre de contraintes en particulier, l'obligation de formation.

Par contre, le problème du choix de l'expert et de sa spécialité reste en suspend alors qu'il a une influence notable sur la qualité de l'expertise et du rapport qui en résulte et par ricochet sur le jugement et au final sur la justice.

C'est dans ce cadre là que notre action, qui semble dans une première approche corporative, se situe.

La chimie est partout dans notre environnement comme notre premier conférencier va l'illustrer. Dans la nomenclature officielle, elle est très dispersée dans des rubriques où il n'y a pas obligatoirement des chimistes, ce qui de notre point de vue génère une certaine confusion.

Ainsi, dans la nomenclature, nous avons identifié que 4 rubriques relèvent partiellement de la chimie : les rubriques C, E, F et G ainsi que le montre les transparents ci-joints.

Le message que nous souhaitons faire passer est le suivant :

Quand un désordre est identifié comme provenant d'un problème de chimie et surtout de chimie des matériaux, Mesdames Messieurs les magistrats et les avocats, recommandez la nomination d'un chimiste comme expert judiciaire.

L'expertise judiciaire sera plus courte et moins chère et donc tout bénéfique pour le justiciable.

Eventuellement, recommandez la nomination d'un sapiteur chimiste pour aider l'expert principal à gérer au mieux les résultats des analyses d'un éventuel laboratoire si de telles analyses sont indispensables au bon déroulement de l'expertise.

Nous avons choisi de vous montrer aujourd'hui que d'un coté l'industrie chimique œuvre pour éviter les contentieux par trois présentations données par des industriels :

- M. Prudhon de l'UIC qui fera une présentation sur la place de l'industrie chimique en 2010 qui est un secteur très actif.
- Puis deux présentations dans des domaines où il y a beaucoup de contentieux où la chimie est massivement impliquée et des experts chimistes ne sont pas toujours nommés :
 - Le bâtiment par M. Da Silva de VINCI dans ce cas sont nommés des architectes ou les ingénieurs du génie civil
 - Les matériaux polymères par Mme Couvreur d'Arkema pour lesquels des mécaniciens sont souvent nommés

Nous aurons aussi des exemples de cas par des experts judiciaires chimistes dans ces deux domaines d'activité : M. Jehenne et M. Choumer.

Je vous propose de poser les questions à la fin des cinq exposés.

Et je donne la parole à notre premier conférencier...

La CHIMIE clé de voûte d'une économie durable

La chimie en France une industrie performante

Colloque

« la juste place de la chimie dans l'expertise judiciaire »

7 octobre 2010

Philippe PRUDHON, Directeur Affaires Techniques de l'UIC





1

SITUATION ET EVOLUTION DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE DANS UNE ÉCONOMIE GLOBALISÉE



L'UNION DES INDUSTRIES CHIMIQUES

La voix des industriels de la chimie en France

Une organisation professionnelle représentative

L'Union des Industries Chimiques défend les intérêts de :

1 300 entreprises réparties dans :

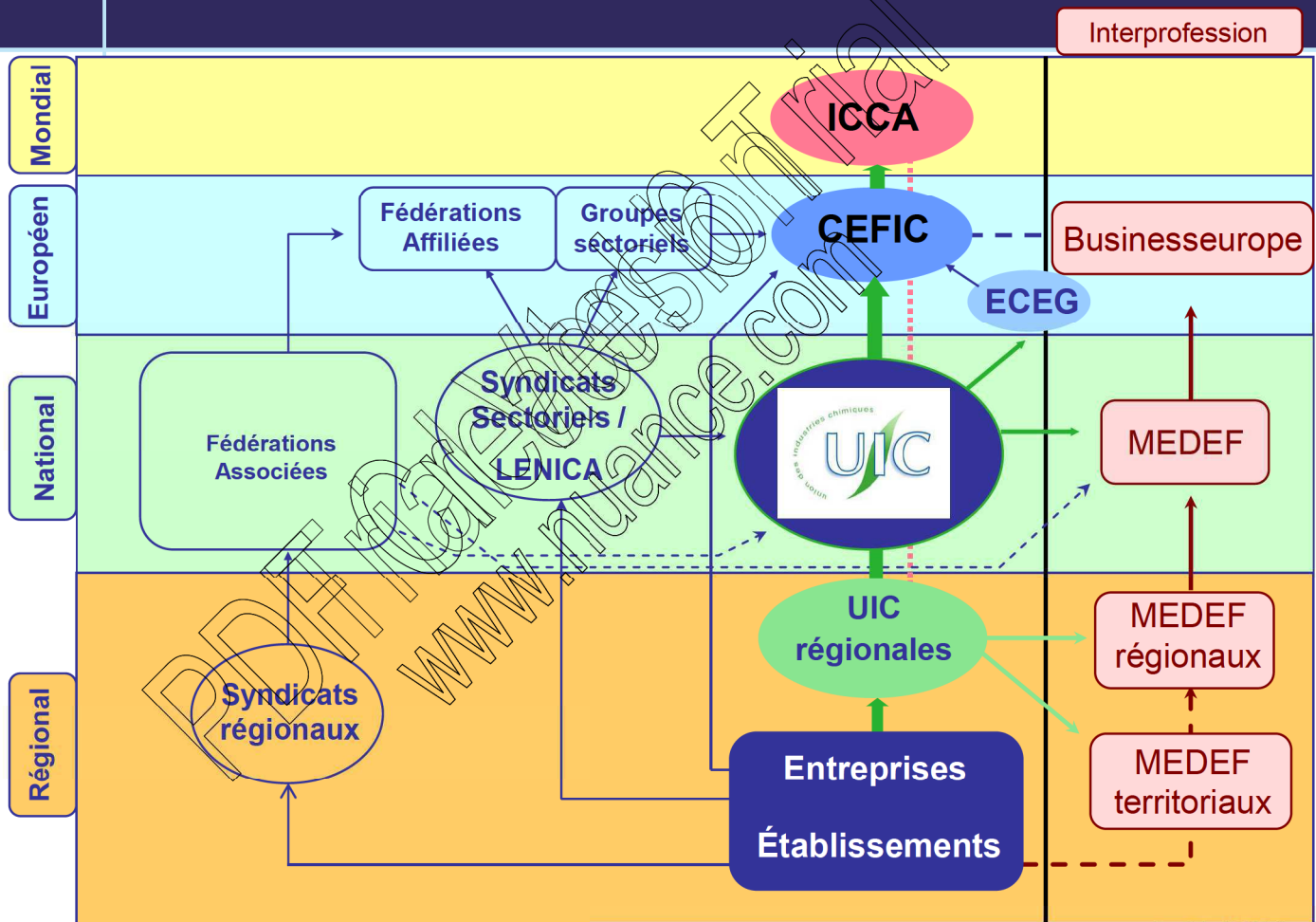
17 UIC régionales

17 syndicats sectoriels

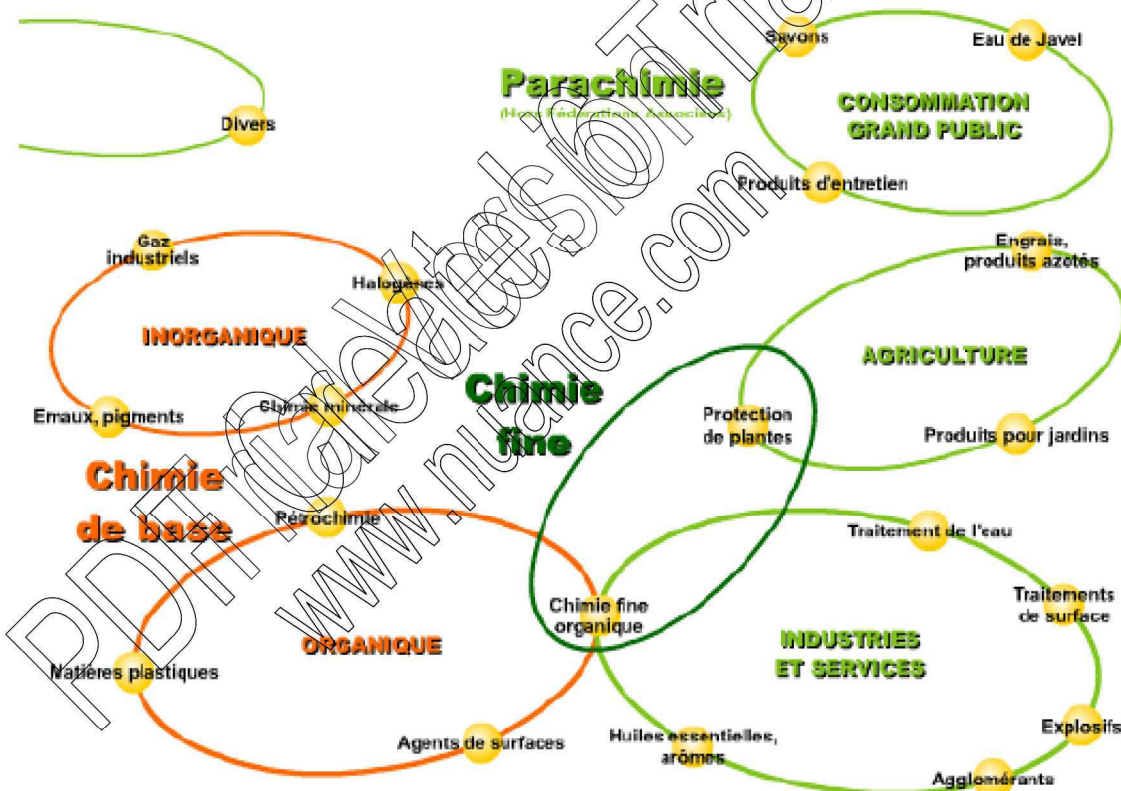
9 fédérations associées ainsi que le **LENICA**
(syndicat regroupant 21 groupes de l'industrie chimique)

La France 5^{ème} producteur mondial – 2^{ème} européen

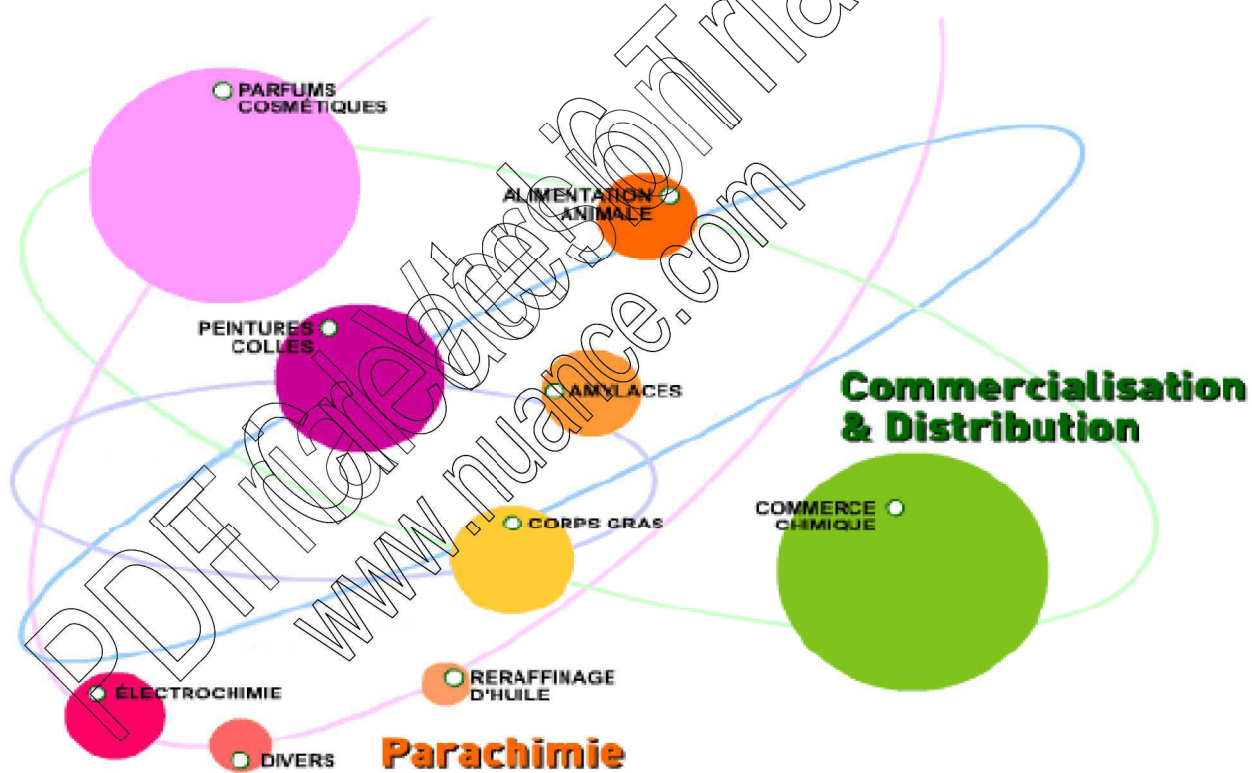
Organisations professionnelles chimie et interprofession



Les Produits pour nos clients






Fédérations et syndicats associés ou correspondants de l'UIC : le monde de la chimie



Une gamme de produits chimiques très étendue

SPÉCIALISATION

	Définition	Exemples
PRODUITS CHIMIQUES DE BASE 	Production en grand volume A partir de matières premières facilement disponibles Industrie très capitalistique Prix de vente lié aux coûts matières premières et énergie Valeur ajoutée faible	<i>Oléfines</i> <i>Aromatiques</i> <i>Polyéthylène</i> <i>Chlorochimie</i> <i>Fertilisants</i>
INTERMÉDIAIRES 	Entre spécialités et commodités	<i>Résines acryliques</i> <i>Thiochimie</i> <i>Additifs</i> <i>Polymères de performance</i>
SPÉCIALITES CHIMIQUES CHIMIE FINE 	Spécifications précises pour usage spécifique Volumes plus faibles Prix plus élevés Innovation Molécules plus complexes	<i>Peintures, encres, colles</i> <i>Adhésifs</i> <i>Principes actifs pour la pharmacie et l'agrochimie</i>
PRODUITS CHIMIQUES DE CONSOMMATION	Importance du marketing et de la distribution	<i>Médicaments</i> <i>Parfums et cosmétiques</i> <i>Détergents</i>

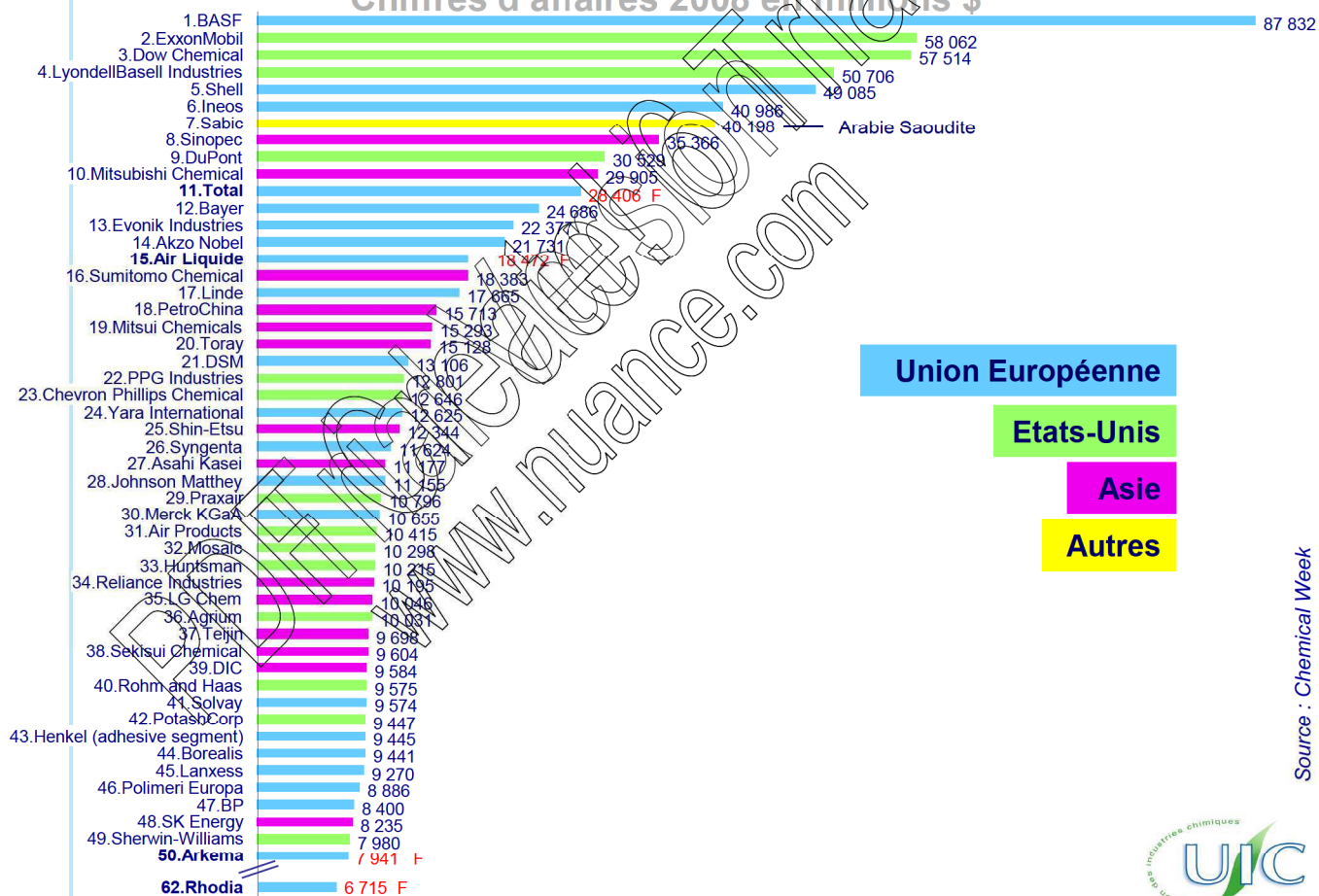
Chiffres-clés 2008 de l'industrie chimique en France

Valeur en milliards d'euros	2008	
Chiffre d'affaires	85,8	
Exportations	45,4	53 % du CA
Importations	38,6	48,8 % du marché intérieur
Marché intérieur	79,1	
Balance commerciale	+6,8	
Investissements	3,1	
Dépenses intérieures de R&D (2006)	1,3	
Effectif* (nombre de personnes, ensemble activités de production, sièges sociaux et activités de R&D)	182 140	

Les plus grandes entreprises chimiques mondiales

Chiffres d'affaires 2007, en millions de dollars

Chiffres d'affaires 2008 en millions \$



Union Européenne

Etats-Unis

Asie

Autres

Source : Chemical Week



Principales caractéristiques de l'industrie chimique

- **Une industrie fortement capitalistique**

- **Une industrie énergie intensive**

Les filières de l'industrie chimique reposent sur des produits de base très consommateurs d'énergie avec des coûts de production fortement impactés par le prix des énergies (électricité, gaz, pétrole, charbon).

- **Un secteur très réglementé**

SEVESO, REACH, CLP, IED, ETS, PPRT...

- **Délais et coûts très importants pour la mise sur le marché d'une nouvelle molécule.**

- **Une industrie fortement exposée à la concurrence mondiale et économiquement cyclique**



2

La chimie source de solutions aux questions environnementales



La chimie : solution en partie aux enjeux environnementaux

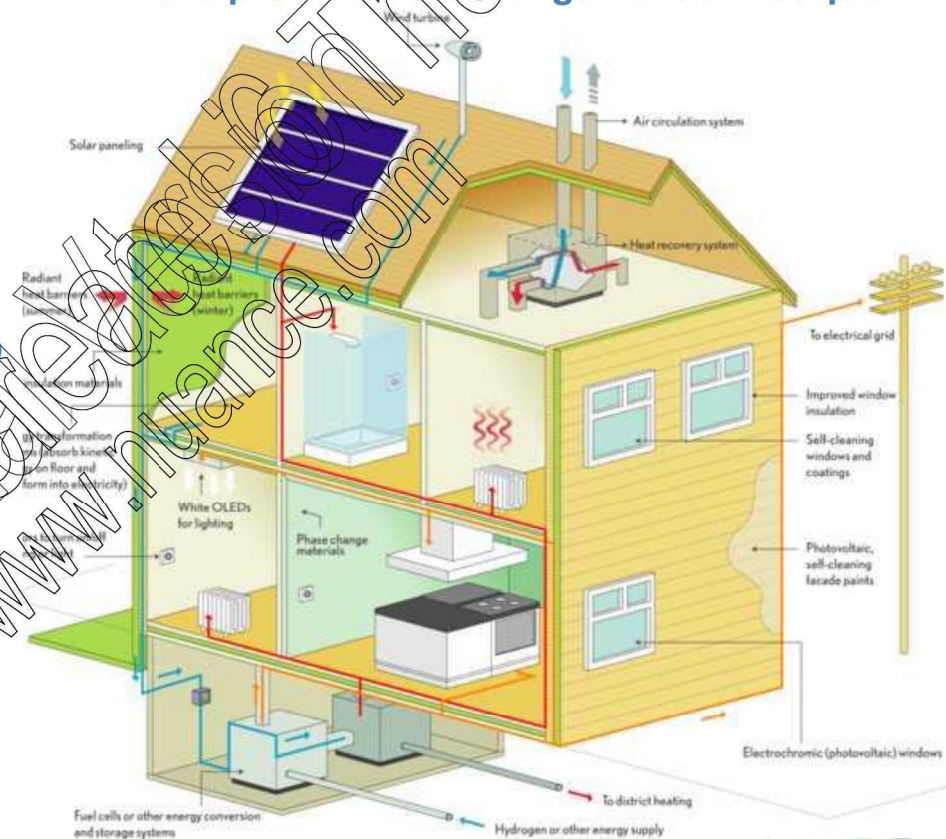
- Le changement climatique est devenu le problème environnemental majeur.
- La durabilité est le concept central de la protection de l'environnement et de l'économie.
- La raréfaction des matières conduit de plus en plus à réutiliser les produits ou à recycler.
- Les demandes accrues des citoyens conduisent à tester les produits et à toujours mieux connaître leurs impacts sur l'environnement et la santé.

Quelques exemples

La chimie est indispensable pour résoudre le problème du changement climatique

De nouveaux matériaux pour une maison autonome en énergie

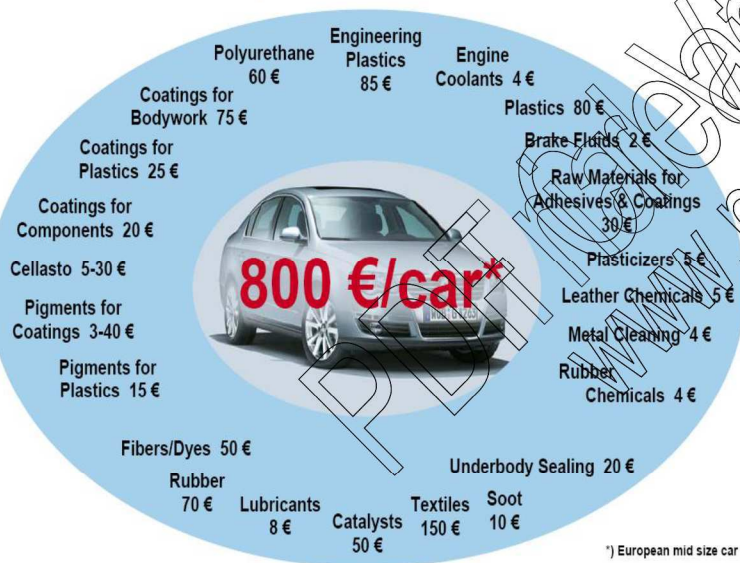
- Des solutions pour transformer l'énergie, grâce à des systèmes de gestion et de stockage (piles à combustibles, panneaux/peintures photovoltaïques, petites bio raffineries, biogaz, ...)
- Isolation thermique (par ex nano mousses)
- Éclairage par des diodes organiques pour l'éclairage et l'affichage
- Auto nettoyage des peintures de façade
- Systèmes embarqués
- Capteurs
- ...



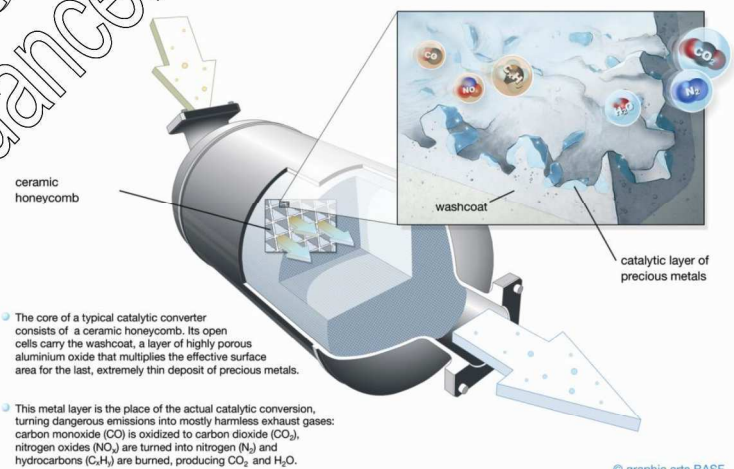
Quelques exemples

Les produits chimiques intégrés dans les voitures participent à améliorer les performances et l'efficacité énergétique des véhicules

Les pots catalytiques pour des moteurs diesel réduisent la consommation de carburant et les émissions de CO₂



Inside the Three-way Catalytic Converter



Les connaissances de chimie sont indispensables pour la mise en place d'un développement durable

Social/sociétal

Les produits chimiques apportent progrès et bien-être :

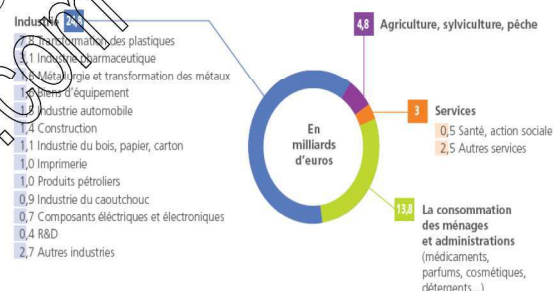
- Médicaments
- Produits pour l'hygiène et la beauté
- Protection contre les insectes protections des plantes
- Informatique / communication
- Maintien de la chaîne alimentaire grâce au froid et aux emballages
- Textiles intelligents
- Traitement de l'eau potable

Environnement

- Des procédés de plus en plus propres et sûrs
- Traitement des effluents et des déchets de tous les secteurs industriels
- Des procédés de recyclages
- Développement des bioénergies, des matières premières renouvelables

Économique

Les produits chimiques alimentent tous les secteurs économiques



et ses innovations sont sources de croissance

Il faut tout à la fois considérer les grandes réussites de l'industrie chimique et en corriger certaines faiblesses



3

Les actions de l'industrie chimique en France pour le développement durable

Des progrès continus !

- Des progrès continus dans la maîtrise des risques et études d'impacts : SEVESO, PPRT, IPPC, Plan de modernisation installations...
- Mise en œuvre de REACH, CLP, Déchets
- Réduction des émissions de gaz à effet de serre de 45% de 1990 à 2005
ETS : réalisation des benchmarks
- Engagements volontaires
 - Responsible Care/Engagement de progrès
 - Communication à chaud (communiqué de presse)
 - Grenelle de l'Environnement

Des freins importants peuvent ralentir la capacité de l'industrie chimique à se développer

Risques

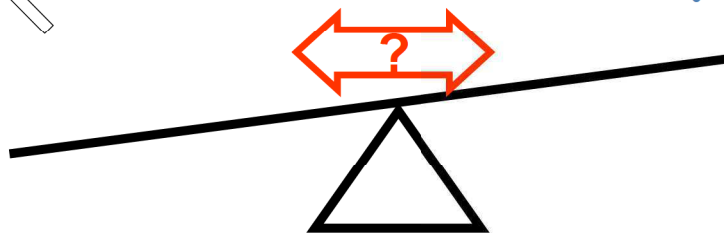
- Concurrence des pays émergents Asie-Chine
- Climat macro économique
- Coûts des énergies et des matières premières
- Le poids des réglementations environnementales et de la pression fiscale
- La dispersion importante des sites en France

Challenges clés

- Relance des investissements et de l'effort d'innovation en France
- L'accès aux matières premières et à l'énergie et des réseaux compétitifs
- Les développements d'infrastructures logistiques
- Développement des PME
- Acceptation sociale et image de la chimie
- Effort accru de formation

Opportunités

- La capacité d'innovation (programme SUSCHEM)
- Pôles de compétitivité (IAR, Axelera), Association Chimie du Végétal
- La chimie est une industrie importante en Europe avec une forte demande pour soutenir les innovations des autres industries
- Production de l'électricité d'origine nucléaire (France)
- Qualité de la formation



L'innovation de la chimie : au carrefour de trois demandes

Science et technologie

Ce qui est possible

Ce qui est acceptable ou souhaité par le citoyen

Ce qui est demandé par le consommateur et économiquement viable

Société

Marché

Un challenge : améliorer l'image de la chimie

- Création de la commission « Santé-Environnement »
- Journée du 18 mai et création du comité de liaison avec les scientifiques « Ambition chimie »
- Année internationale de la chimie
- Perspectives de dialogue avec les ONG
- Stratégie d'actions de communication vis-à-vis des jeunes pour rendre nos métiers plus attractifs

Nous agissons pour que :

« La chimie ne soit pas perçue comme un problème mais une des solutions du développement durable »

Une évolution de la chimie traditionnelle vers la chimie durable

L'industrie chimique durable se définit comme une industrie visant la conception, la production et l'utilisation de produits et de procédés chimiques efficaces, efficients, sûrs, rentables, protecteurs de l'environnement.

Outre ce qu'elle peut apporter à d'autres industries, un certain nombre de domaines d'actions concernent :

▪ En interne pour l'industrie chimique elle-même :

- Les économies des ressources énergétiques et des ressources non renouvelables
- L'utilisation de matières premières et d'énergies renouvelables et notamment l'utilisation raisonnée de la biomasse au travers du développement industriel de la chimie du végétal
- Les utilisations des biotechnologies et l'amélioration des procédés industriels (intensification des procédés)
- La prévention des risques
- La diminution des déchets à toutes les étapes du cycle de vie
- Le développement de produits qui sont durables, réutilisables et recyclables ou éventuellement biodégradables

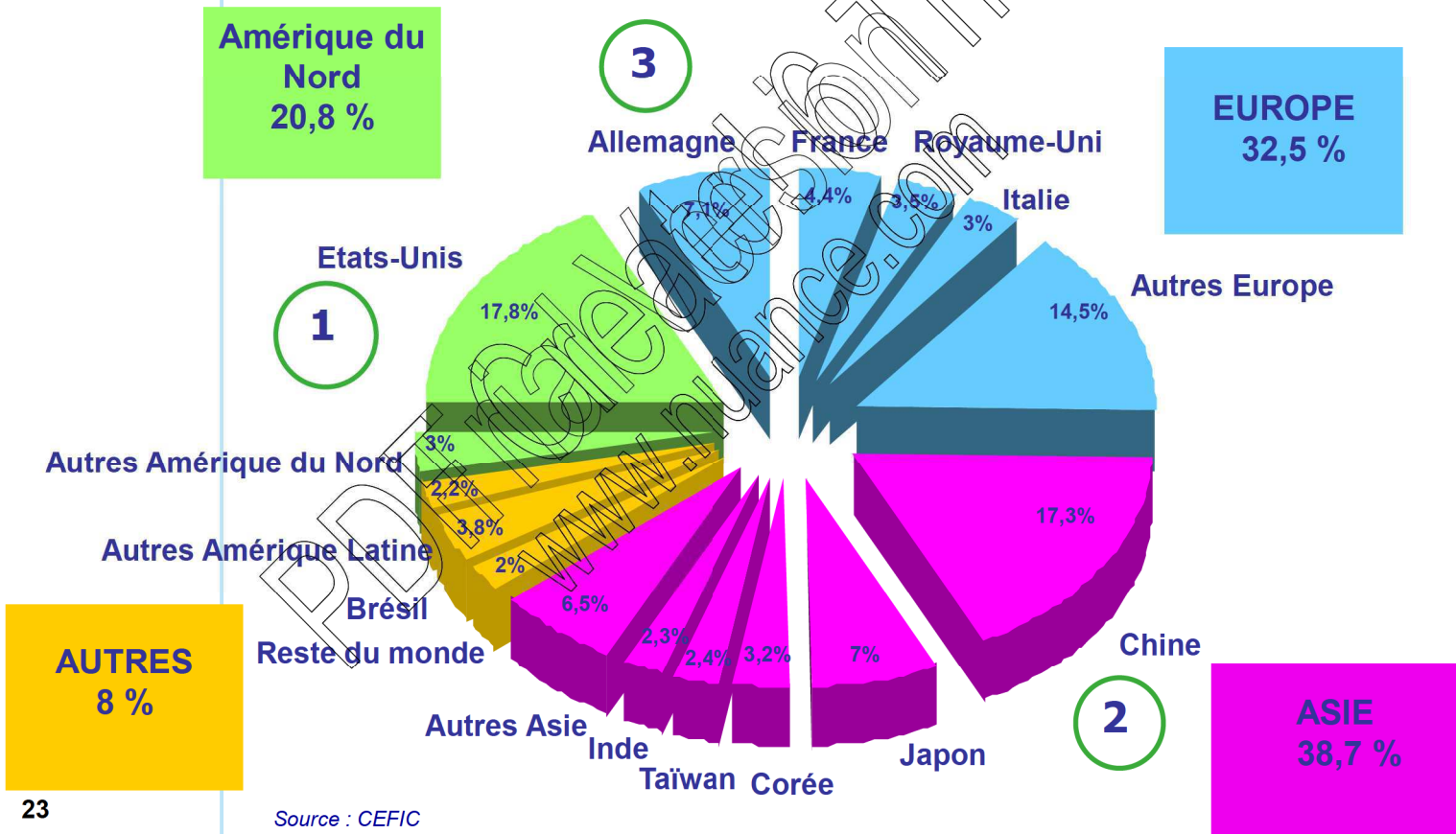


ANNEXES

PDF Calculator
www.nuance.com

L'industrie chimique mondiale

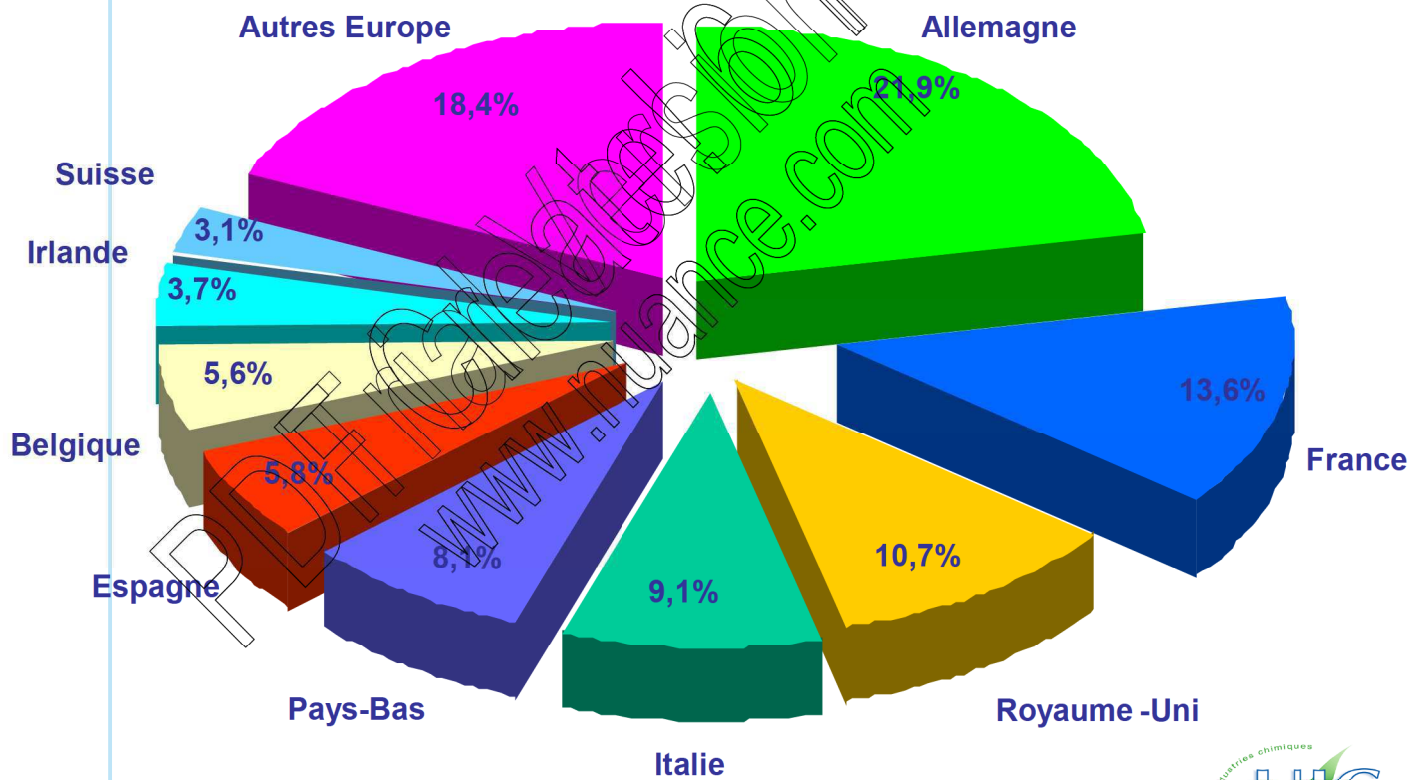
Production chimique mondiale 2008 hors pharmacie = 1 950,1 Mds €



Source : CEFIC

L'industrie chimique en Europe

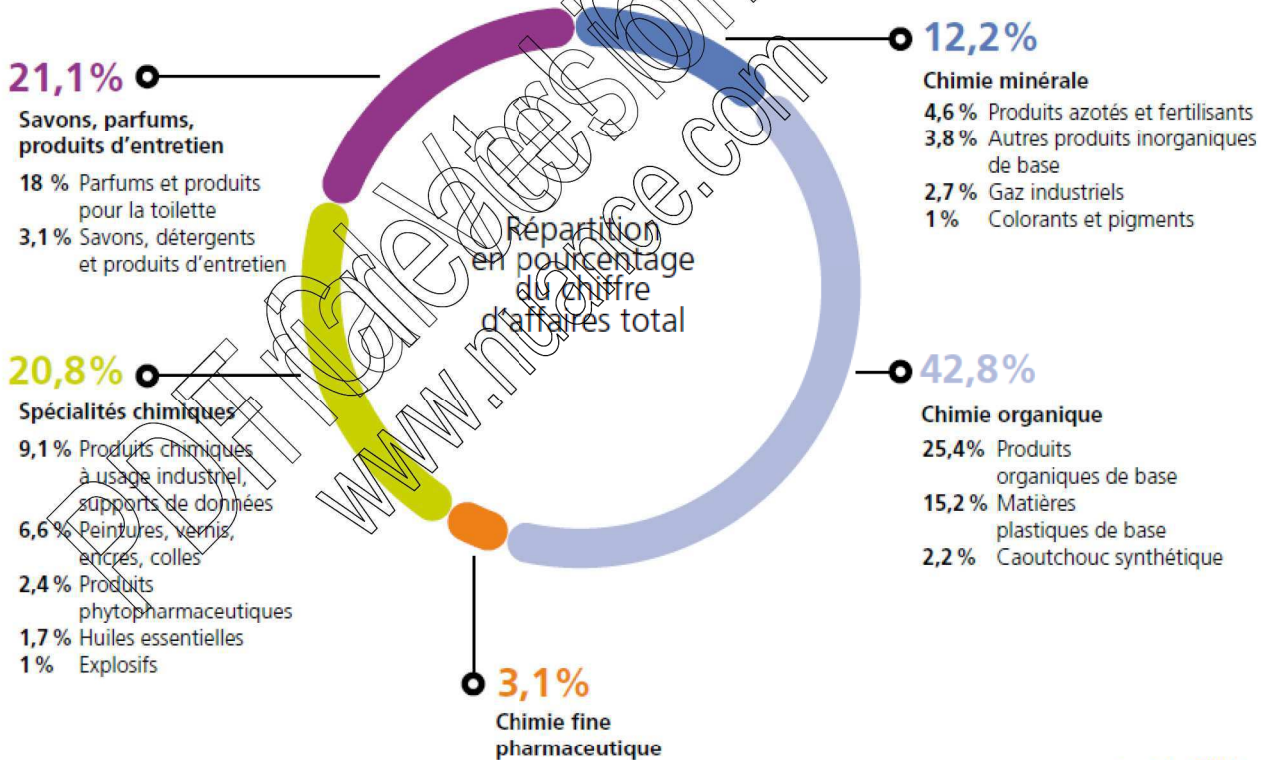
Production chimique européenne 2008 hors pharmacie = 635 Mds €



Source : CEFIC

En France, tous les secteurs de l'industrie chimique sont représentés

En 2008, le chiffre d'affaires de l'industrie chimique en France est estimé à 85,8 milliards d'euros



Sources : SESSI, syndicats sectoriels, exploitation UIC



L'industrie chimique en France est indispensable à la plupart des secteurs économiques

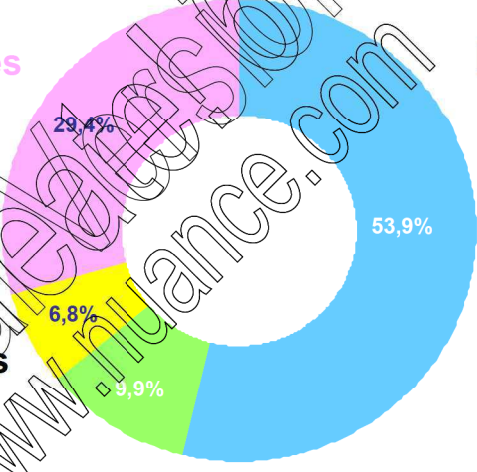
Vente de produits chimiques, en milliards euros
(produit ou importé en France, hors auto-consommation)

Consommation des ménages

Industrie

Services

Agriculture,
sylviculture, pêche



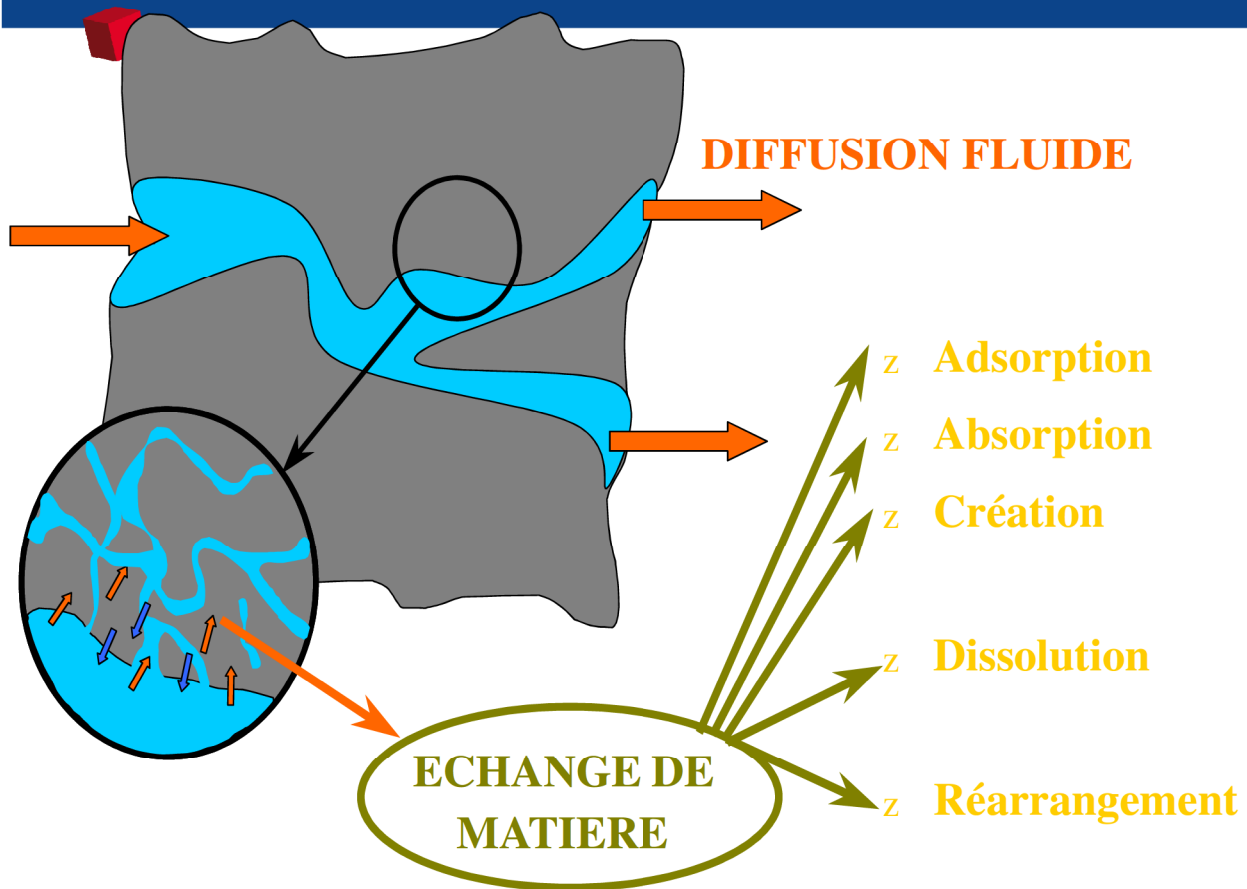
- Transformation des plastiques
- Industrie pharmaceutique
- Métallurgie et transformation des métaux
- Biens d'équipement
- Industrie automobile
- Construction
- Industrie du bois, papier, carton
- Imprimerie
- Produits pétroliers
- Industrie du caoutchouc
- Composants électriques et électroniques
- R&D
- Autres industries

Maintien des investissements industriels dans l'industrie chimique en 2008 malgré un net fléchissement en fin d'année

Dépenses et effort d'investissement industriel de l'industrie chimique en France

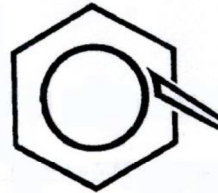


Sources : Sessi, enquête UIC





C.N.I.D.E.C.A.
*COMPAGNIE NATIONALE
DES INGENIEURS
DIPLOMES EXPERTS
PRES LES COURS D'APPEL ET
LES JURIDICTIONS ADMINISTRATIVES*



C.N.E.C.J.
*COMPAGNIE NATIONALE
DES EXPERTS
CHIMISTES JUDICIAIRES*

La juste place de la chimie dans l'expertise judiciaire

COLLOQUE DU 7 OCTOBRE 2010

François JEHENNE, Expert CNIDECA

GÉNÉRALITÉS

Mission habituelle confiée à l'Expert

- **rechercher l'origine, l'étendue et les causes de ces désordres**
- **dire si les travaux ont été conduits conformément aux documents contractuels et aux règles de l'art,**
- **fournir tous éléments techniques et de fait**

ORIGINE – CAUSE :

origine des désordres : mécanismes mis en jeu dans l'apparition des désordres

cause des désordres : faits qui ont permis aux mécanismes précédents de se déclancher

éléments techniques et de fait

→ déterminer l'origine des désordres

Mécanismes à l'origine des désordres :

- contraintes mécaniques

- transformation des matériaux : modification des propriétés

Durabilité : choix des matériaux

Il n'existe pratiquement pas de matériau tout à fait inerte chimiquement

Étude de cas

I) Matériaux à base de liants hydrauliques – ciments, chaux hydrauliques

Ils sont particulièrement « vivants » et peuvent le rester très longtemps

Notion de chimie :

a- Les Ciments

Les quatre principaux constituants du clinker entrant dans la composition des ciments sont :

- le silicate tricalcique : $\text{SiO}_2, 3\text{CaO}$ (ou C3S ou alite), (50 à 65 %),
- le silicate bicalcique : $\text{SiO}_2, 2\text{CaO}$ (ou C2S ou bélite), (15 à 20 %),
- l'aluminate tricalcique : $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{CaO}$ (ou C3A), (5 à 15 %),
- l'alumino-ferrite tétracalcique : $4\text{CaO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$, (ou C4AF) (5 à 10 %).

+ oxydes alcalins présents dans des sulfates libres très solubles (arcanite K_2SO_4 , thénardite Na_2SO_4 et $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_3)_3$) et en solution solide dans le silicate bicalcique et dans l'aluminate tricalcique

b- Les chaux hydrauliques

Chaux hydraulique naturelle pure NHL 2, NHL 3,5, NHL 5

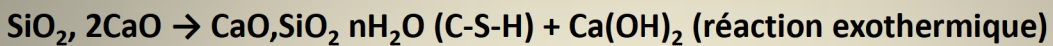
Chaux hydraulique formulée HL 5 selon la norme NF EN 459-1 (NHL : Natural Hydraulic lime)

renferment quant à elles, en proportion variable: -chaux éteinte

- silicate bicalcique
- des aluminates.

Prise Hydrolitique:

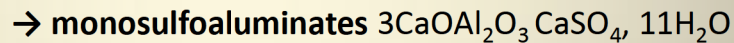
Au contact de l'eau, les silicates et aluminates calciques forment des hydrates insolubles dans l'eau (prise hydraulique). Le phénomène de prise hydraulique est dû à la réaction (par exemple pour le silicate bicalcique):



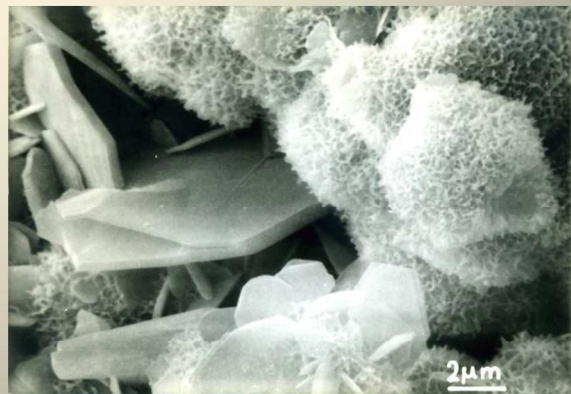
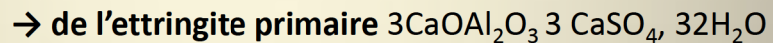
Par la suite, au contact de l'air humide, la chaux et les hydrates ainsi formés vont se carbonater (avec le CO_2 de l'air) pour redonner le carbonate de calcium et la silice (réaction lente)

Dans les ciments, pour réduire la vitesse de la prise on ajoute une petite quantité de sulfates de calcium (par exemple du gypse)

Ces sulfates vont réagir avec les aluminates pour former des



puis en cas d'excès d'aluminates



1.1) Altération ettringitique

A) Ouvrage : bordures de quai de gare en béton préfabriqué (France métropolitaine)

Désordres :

fissuration formant faïençage (réseau polygonal), écaillage, exsudation de produits blancs –
atteinte à la solidité et à la durabilité – atteinte à la destination de l'ouvrage

Diagnostic :

- teneurs en sulfates normales
- ettringite massive à faciès expansif

Origine : formation différée d'ettringite.

Explication :

préfabrication → bordures béton étuvées pour accélérer production → erreur programmation chaîne fabrication → température étuvage > 80°C = formation de l'ettringite primaire bloquée.
bordures soumises aux précipitations → humidité = formation d'ettringite dans un **matériau durci**.
Réaction de masse, ettringite expansive : gonflement, contraintes, fissuration, destruction.
Ce phénomène d'ettringite différé peut également apparaître pour des ouvrages massifs en béton.

Prévention :

contrôle de la température d'étuvage, utilisation de ciment à faible chaleur d'hydratation, utilisation de retardateur de prise

B) Ouvrage portuaire en béton armé

Désordres : fissuration formant faïençage, exsudation de produits blancs, éclatement superficiel – **atteinte à la solidité et à la durabilité – atteinte à la destination de l'ouvrage**

Diagnostic :

- teneurs en sulfates élevées,
- carbonatation de la matrice cimentaire
- ettringite massive à faciès expansif

Origine : attaque sulfatique (eau de mer) par formation d'ettringite secondaire expansive.

Explication :

Infiltration eau de mer chargée en sulfate dans béton = réaction sulfates avec aluminates de calcium résiduel.

Prévention : utilisation de ciment à faible teneur en aluminates dis « prise mer »

Ce phénomène peut également se déclencher lors de la mise en contact de matériaux plâtreux et de matériaux hydrauliques.



1.2) Alkali-réaction

Ouvrage : résidence hôtelière région tropicale

Désordres : fissuration formant faïençage, exsudation de produits blancs, éclatement superficiel **atteinte à la solidité et à la durabilité – atteinte à la destination de l’ouvrage**

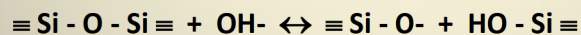
Diagnostic :

- béton à teneurs élevées en alcalin,
- environnement humide
- granulats renfermant des espèces minérales particulières
- présence de gels silico-alcalins révélée

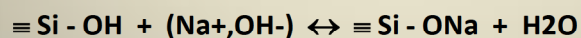
Origine : réaction alcali-granulats.

Explication :

granulats sensibles aux milieux alcalins + teneurs élevées en alcalins (Ciment, granulat, eau de gachage,...)
→ attaque ponts siloxanes Si-O-Si par ions OH⁻ → rupture chaînes tétraèdres = dépolymérisation (déstructuration du minéral) accompagnée par la création de groupements silanols.



Groupements silanols résultant de la coupure des groupements siloxanes ou préexistants “ naturellement ” dans le minéral (opale), neutralisés par les ions alcalins Na⁺ ou K⁺.



Formation de produits principalement amorphes (gels) silicoalcalins très riches en eau et donc expansifs

Prévention :

utilisation de ciment à faible teneur en alcalins (« low alcali »), granulats non réactifs ou potentiellement réactifs, vérification teneurs en chlorure et en alcalin des granulats et de l’eau utilisée

Alcali-réaction



Fig. 5 - Faïençage du sous-plafond d'un escalier du bâtiment 1

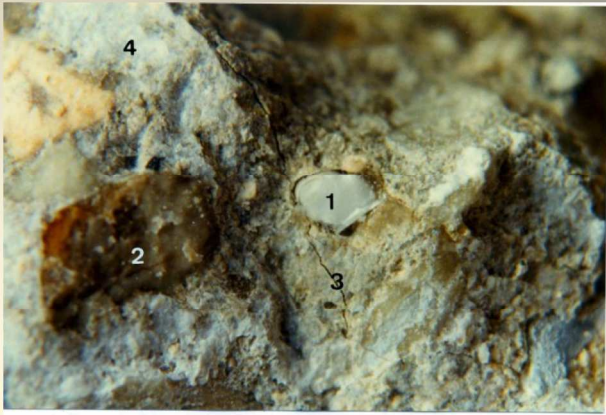
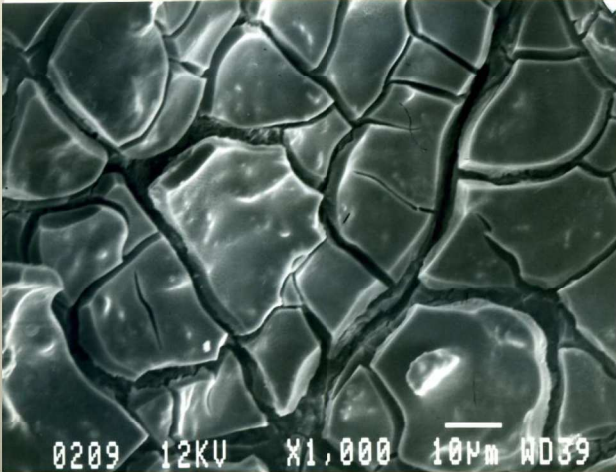


Figure 2 - Béton de type A. Echantillon 1831.1. Surface d'une fracture.
1 = gel d'alcali-réaction dans une bulle d'air, 2 = gravillon altéré, 3 = fissure, 4 = produits blancs.



1.3) Corrosion des armatures

Ouvrage : résidence universitaire

Désordres : éclatement superficiel des parements en béton au droit d'armatures visiblement corrodées – déformation des structures – **atteinte à la solidité et à la durabilité – atteinte à la destination de l'ouvrage**

Diagnostic :

- béton peu compact, armature faiblement enrobée
- Environnement marin (embruns)
- béton à teneurs élevées en chlorures
- produits de corrosion
- Pâte de ciment carbonatée à forte profondeur
- sable de mer

Origine : dépassivation des armatures

Explication :

1) Passivation

béton pH 13 + armatures oxydées en surface → formation couche solution solide d'oxydes Fe_3O_4 - Fe_2O_3 .

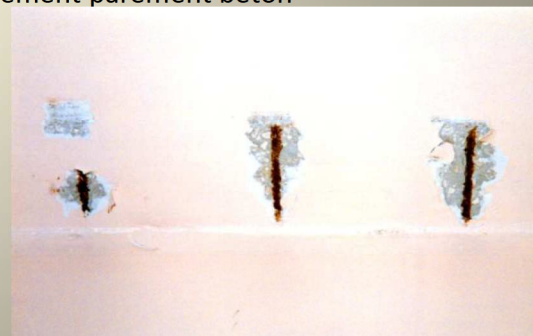
2) Dépassivation

- pénétration du gaz carbonique + oxygène dans le béton → modification composition solution interstitielle du béton (précipitation calcite à partir chaux (phénomène de carbonatation)et diminution pH aprox 9)
- Présence de Chlorure de calcium (accélérateur de prise) / Carbonatation / ions chlorures → destruction couche de passivation des armatures

diamètre utile des armatures réduit oxydes / hydroxydes gonflants → éclatement parement béton

Prévention :

respect des normes concernant les adjuvants et plus généralement les constituants du béton, notamment vis-à-vis des ions chlorures, respect des profondeurs d'enrobage, utilisation de: béton compact, revêtement limitant les transfères gazeux,



II) Parement en pierres naturelles - décapages alcalins des parements en pierres calcaires

formation du calcin

gaz carbonique de l'aire (CO_2) → eau de pluie → Acide carbonique

Acide carbonique + Ca CO_3 → légère dissolution

→ néoformation d'une couche de calcite finement cristallisée protectrice, appelée calcin.

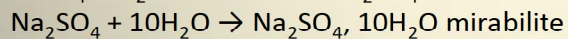
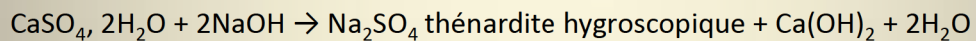
formation du sulfin

Dioxyde de Soufre (SO_2) → pluie acide (Acide sulfurique)

forte dissolution → érosion → formation d'une croûte de sulfate de calcium ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ gypse) chargée de poussières de cendre volante salissant les façades.

Ravalements actuels

Décapage alcalin, (peinture silicatée) par exemple:

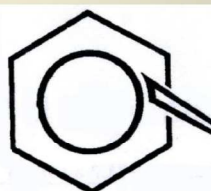


CONCLUSIONS:

Ces quelques exemples illustrent sans doute clairement l'inévitable et indispensable utilisation de la chimie dans la compréhension des matériaux utilisés dans le BTP tant en ce qui concerne leur propriété que leur pathologie et par là même l'utilité de la chimie dans l'expertise notamment judiciaire.



C.N.I.D.E.C.A
*COMPAGNIE NATIONALE
DES INGENIEURS
DIPLOMES EXPERTS
PRES LES COURS D'APPEL ET
LES JURIDICTIONS ADMINISTRATIVES*



C.N.E.C.J.
*COMPAGNIE NATIONALE
DES EXPERTS
CHIMISTES JUDICIAIRES*

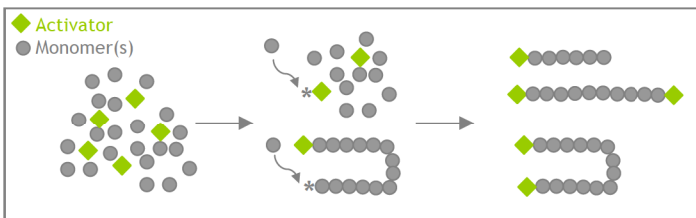


Maîtrise de la mise en oeuvre des polymères

Dr. Laurence Couvreur
ARKEMA
Headquarter - Colombes
France
laurence.couvreur@arkema.com

October 5, 2010 / « La juste place de la chimie dans l'expertise judiciaire »
Le Pavillon Dauphine - October 7, 2010

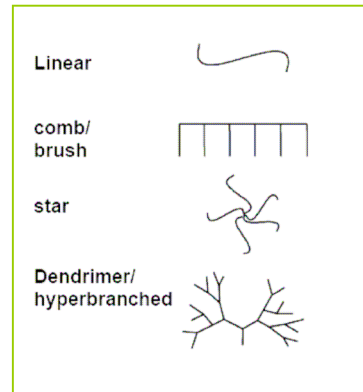
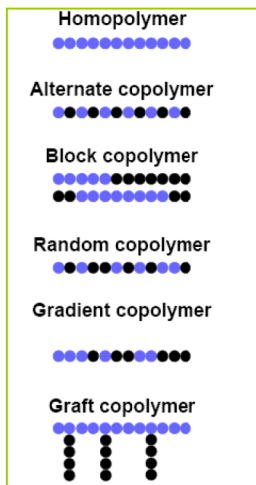
Polymers versus small molecules



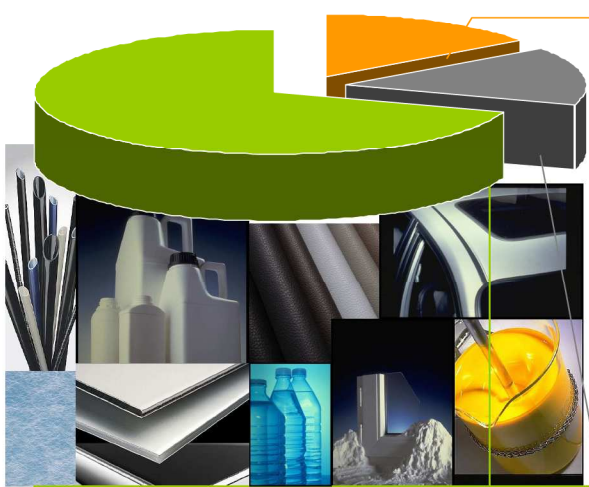
Polymer definition
IUPAC

A molecule of high relative molecular mass, the structure of which essentially comprises the multiple repetition of units derived, actually or conceptually, from molecules of low relative molecular mass

Composition/Structures



Grandes familles de polymères



Polymères synthétiques

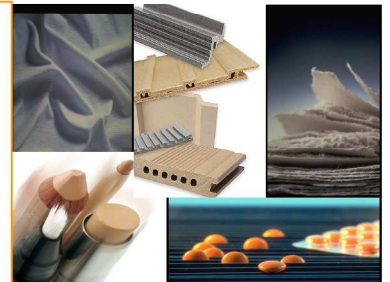
Polymères de grande diffusion

- **Thermoplastiques:** $T > T_g$ ou $T = T_g$ = état « fondu » (état fluide ou déformable) - écoulement sous l'action d'une contrainte. Mise en forme: thermoformage, extrusion, injection, etc.). L'opération peut se répéter plusieurs fois.
- **Thermodurcissables:** réticulent de façon irréversible lors d'un premier chauffage (ou à $T_{amb.}$) ou en présence d'additifs.

Polymères naturels

Issus du règne animal et végétal

- **Polysaccharides** (Cellulose → coton, le lin, le chanvre...)
- **Protéines** (Laine, soie / Collagène, kératine, élastine)
- **Le caoutchouc naturel** =NR (isoprène pour industrie pneumatique)
- **Amidon** (Gélifiant)
- **Protéines fonctionnelles** (enzymes, hormones...) **et acides nucléiques** (ADN, ARN..)



Polymères « artificiels »

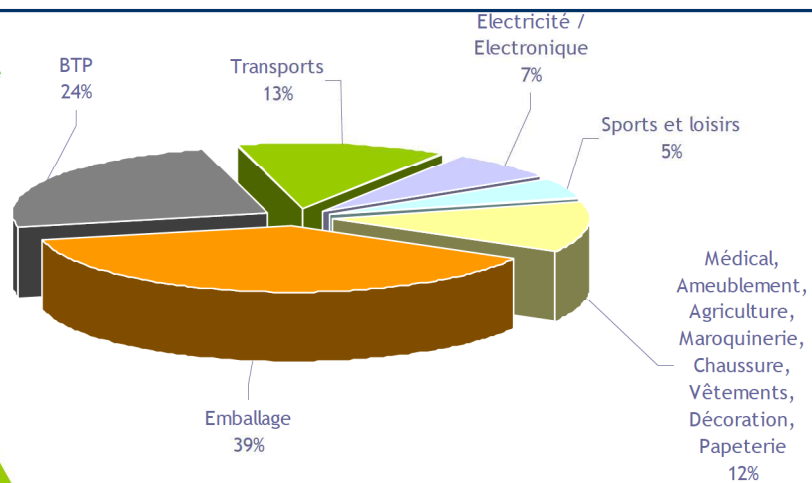
Obtenus par modification chimique de polymères naturels

- **Esters cellulose** (acétate de cellulose)
- **Dérivés de l'amidon**

- Emballage
- Transports
- BTP
- Electronique
- Cosmétique
- Médical
- Domestiques
- Textile
- Papier

Polymères synthétiques

Marchés des matières plastiques en France en 2006*



Capability by Temperature Index by Underwriter Laboratories, USA

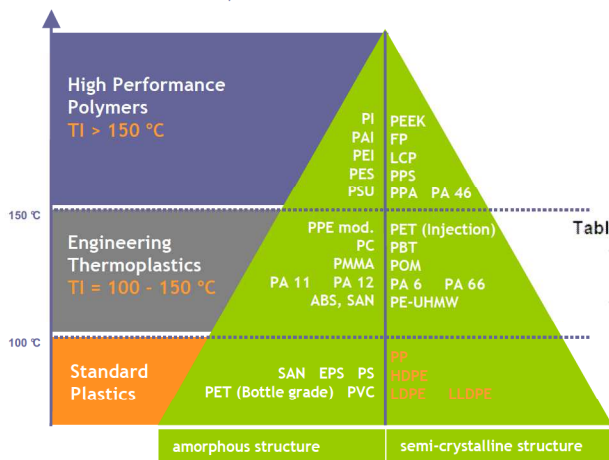
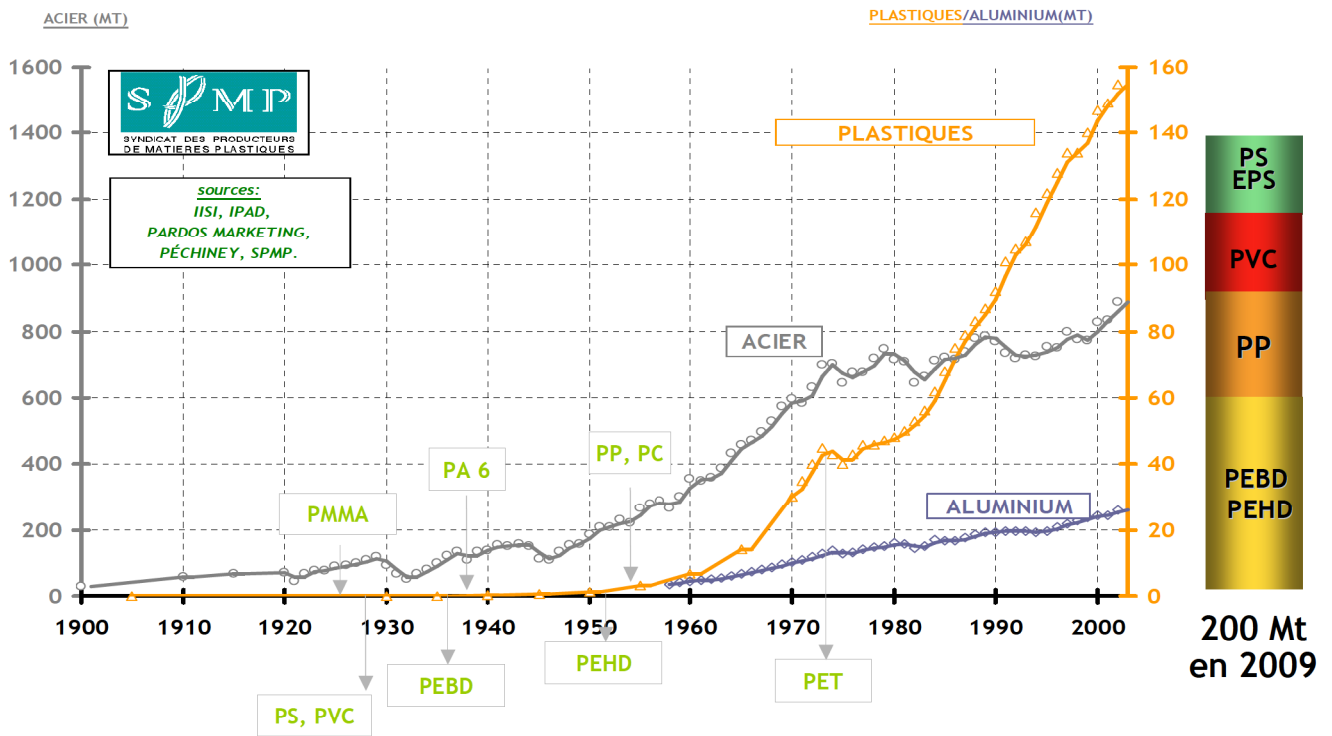


Tableau 1-1 : Positionnement relatifs des matières plastiques par les prix

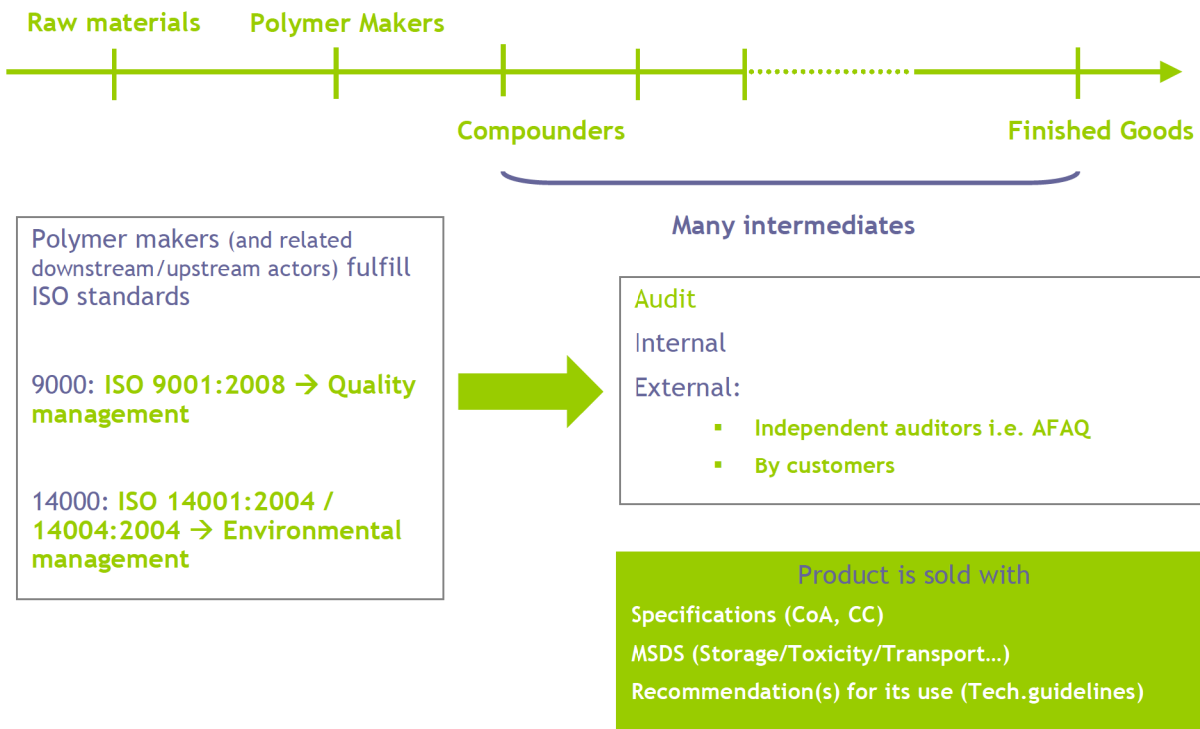
Type de matériaux	Fourchette de prix	Ordre de grandeur de la consommation mondiale
Plastiques courants	de 1 à 2 €/kg	150 millions de tonnes
Plastiques techniques	de 2 à 5 €/kg	5,5 millions de tonnes
Plastiques spéciaux	de 5 à 20 €/kg	200.000 tonnes
Matériaux composites	de 3 à 38 €/kg	de 80 à 300.000 tonnes

Estimations Nodal, d'après SPMP et Pardos Marketing

Polymères / Acier / Aluminium



Product life - quality management



What is a Good Product?

Dimension aspect

Physical structure → adapted to required prop.
With a minimum of defects, rejected part....
At the highest output or minimum cycle time



Polymers Processing Acts on all these Aspects

Polymer Processing is **Thermomechanics**

→ It consists in 3 steps:

Plastification step (from "solid" to "liquid")

- "fusion" for semi-cristalline polymers
- "gelification" or "plastification" for amorphous polymers

Conformation in a molten stage

Cooling stage, sometimes with



One has to master relationships between

- Polymer formulation
- Rheological behaviour
- Ability of polymer to be processed

These relationships are linked to

- Mechanical science
- Thermal science
- Rheological science

Industrial processing

Processes

1. Thermoforming
2. Compression and transfer molding
3. Rotational molding and sintering
4. Extrusion
5. Extrusion-based processes
6. Injection molding
7. Blow molding
8. Plastic foam molding



2 examples:

Cast sheet

- Food packaging

Extrusion blow molding

- Automotive fuel tanks

Cast films examples



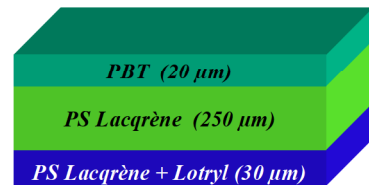
Barrier film for food packaging



Food tray

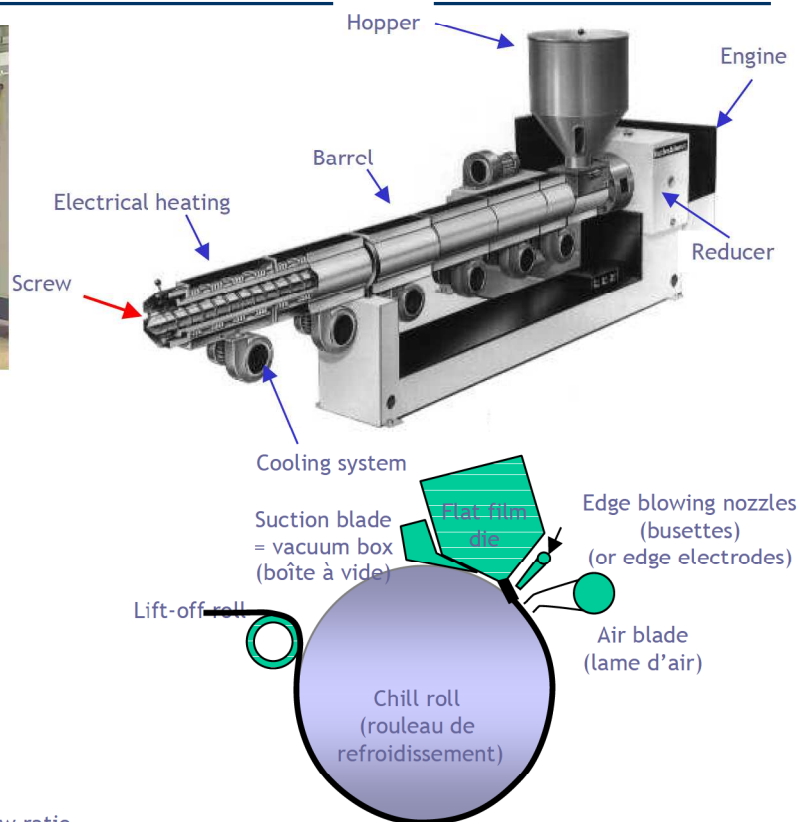


Film for building



Sealing-Peeling cover

Cast sheet technology



Equipment: similar to Cast

- Extrusion
- Calender (3 to 5 rolls)
- Cooling system
- Edge trimming
- Winding station
- Cutting system

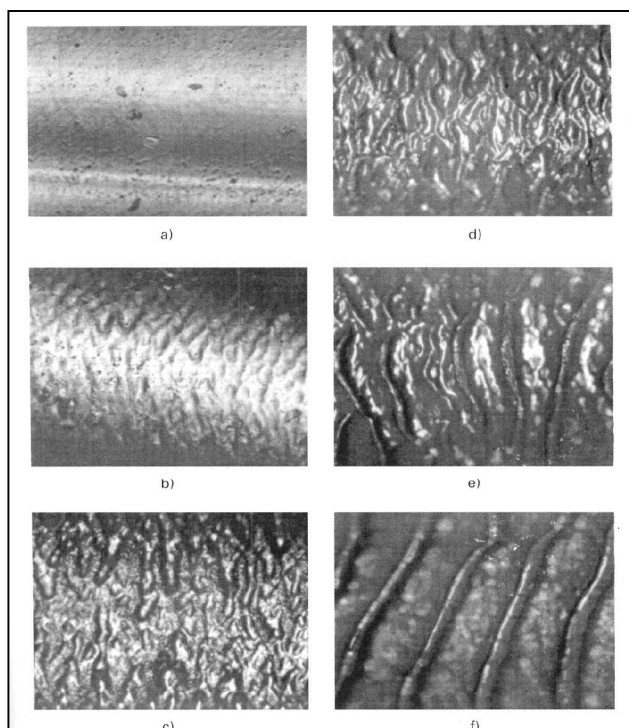
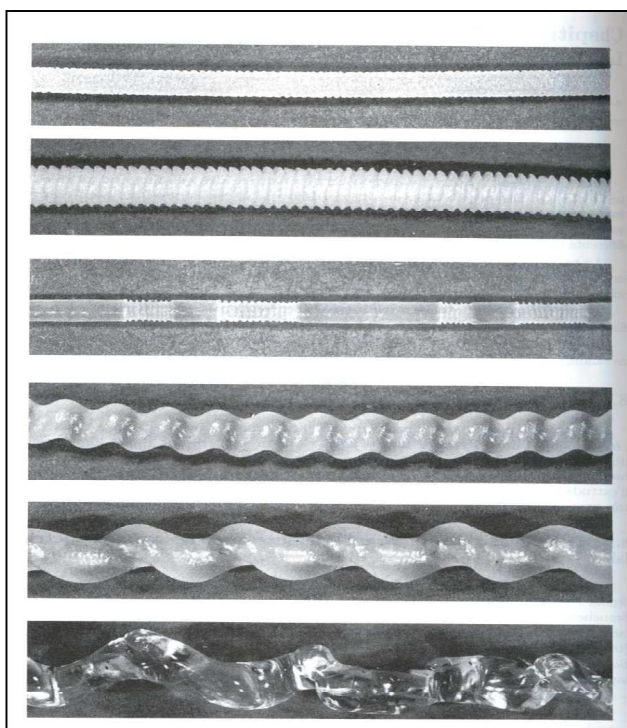
Production

- $250 \mu\text{m} < \text{th} < 10 \text{ cm} - 10 \text{ cm} < L < 9\text{m}$
- $0.2 \text{ m/min} < \text{Line speed} < 40 \text{ m/min}$

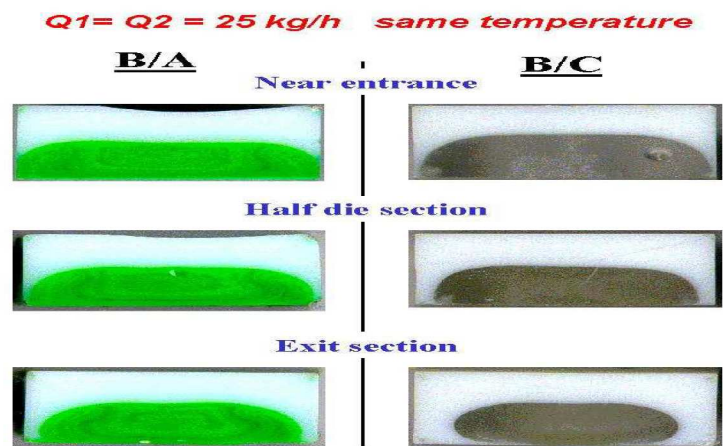
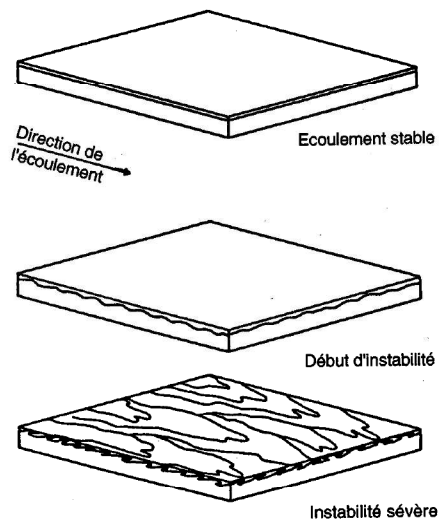
Phenomena and key parameters

- Bank (bourrelet), neck-in, edge-bead, Draw ratio

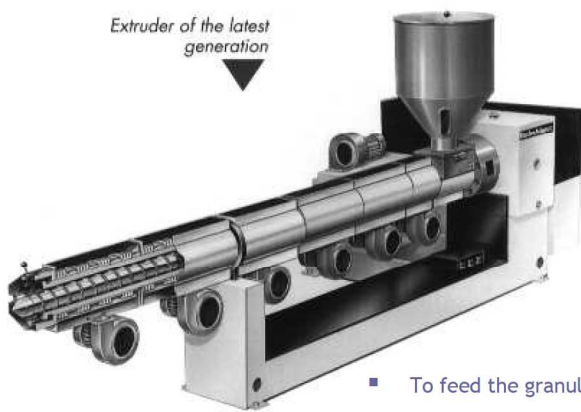
Extrusion defects



Interfacial Instabilities / Encapsulation Phenomenon



Injection blow molding

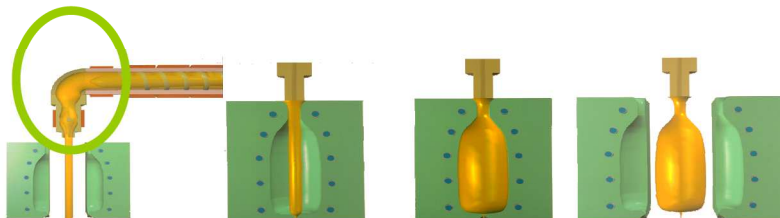


Automotive fuel tank



- To feed the granules
- To convey and melt the granules
- To dose (meter) the part volume

Multi-layers extrusion



Extrusion of the parison

Mold clamping

Blowing

Demolding

Key issues

- Multi-layers homogeneity
- Highly sensitive clamping zone

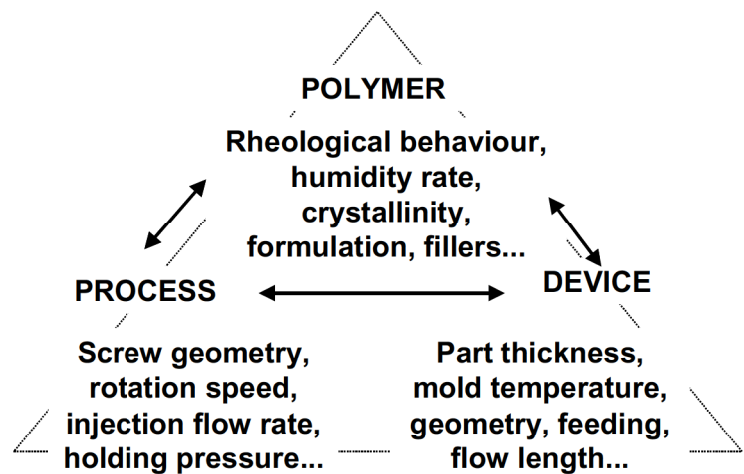
The challenges

Ensure process consistency in mass production
Ensure good mechanical properties
Sometimes, ensure nice aspect properties
Ensure dimensions control
Respect short cycle times



...more than 10 processing parameters to perfectly control !!

The final properties of the molded part result from a complex relationships between polymer structure and processing.





Acknowledgments

Comet -Arkema / Cerdato
Centre d'expertise en transformation des matières plastiques

October 5, 2010 / « La juste place de la chimie dans l'expertise judiciaire »
Le Pavillon Dauphine - October 7, 2010

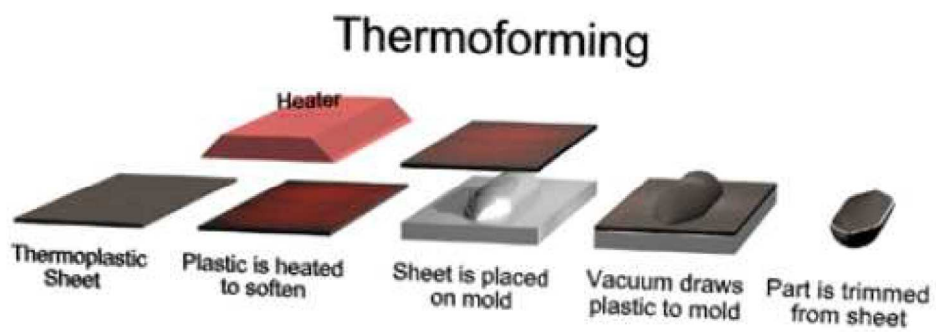


Back-up

October 5, 2010 / « La juste place de la chimie dans l'expertise judiciaire »
Le Pavillon Dauphine - October 7, 2010

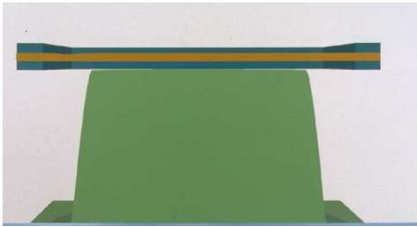
Structure-impact property relationship

- Influence of Process : Thermoforming



Thermoforming basis

Positive forming

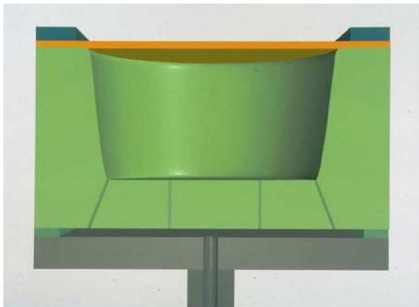


To choose if:

- external surface has to be smooth and bright.
- "thermoforming ratio" is small (typically, diameter > 3x height).
- internal design has to be accurate.
- bubble forming can decrease thickness variations.

Thermoforming basis

Negative forming



To choose if:

- the design is simple.
- internal surface has to be smooth and bright.
- external design has to be accurate.
- thermoforming ratio is greater than 0.3.
- a plug can decrease thickness variations.

Thermoforming techniques

- Positive Forming
 - simple positive forming
 - positive forming with bubble (billow)
 - positive forming with mechanical preforming
- Negative Forming
 - simple negative forming
 - negative forming with plug

Troubleshooting

- Typical problems

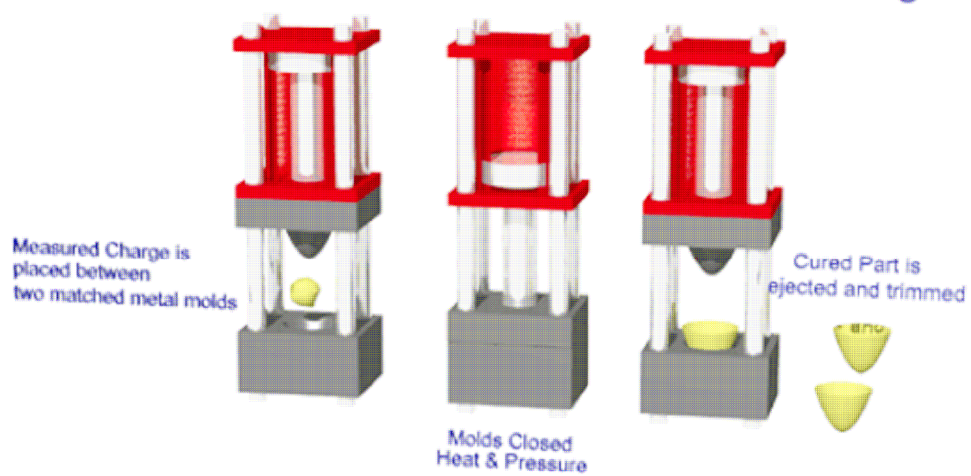
- Inaccurate forming (too cold sheet, vacuum action)
- Colour change (too cold sheet, too small thickness, Dr)
- Whitening (too cold sheet, extrusion)
- Crinkling (too hot sheet, too high MFI, too high Dr)
- Sheet sag (too hot sheet, fluidity)
- Too small thickness (need a plug)
- Mould or plug sticking (too hot sheet, AB non used, mould too smooth)
- Tearing when forming (mold angle too small, too hot or too cold sheet...)

Structure-impact property relationship

- Influence of Process : compression and transfert molding

2. Compression and transfer molding

Thermoset Compression/Transfer Molding



Structure-impact property relationship

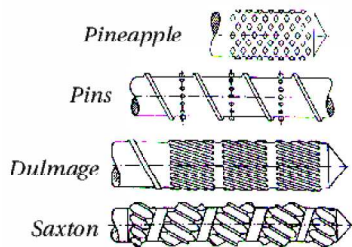
- Influence of Process : Rotational molding

3. Rotational molding and sintering



Single-screw extruder description ...

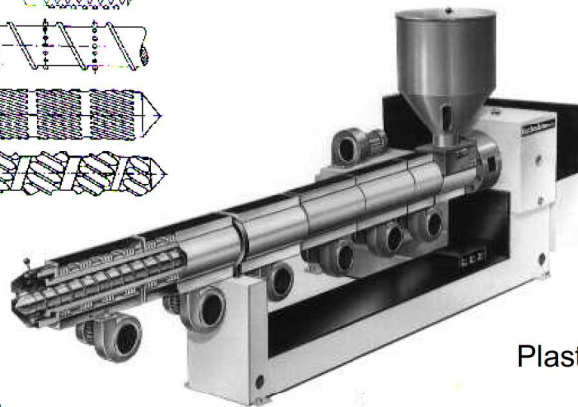
Distributive mixing



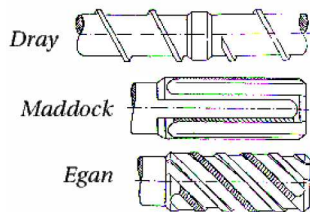
Solid feeding



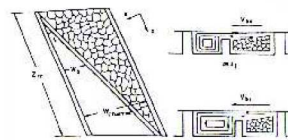
Smooth or Grooved feed bush



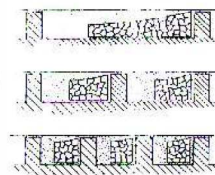
Dispersive mixing



Plastification

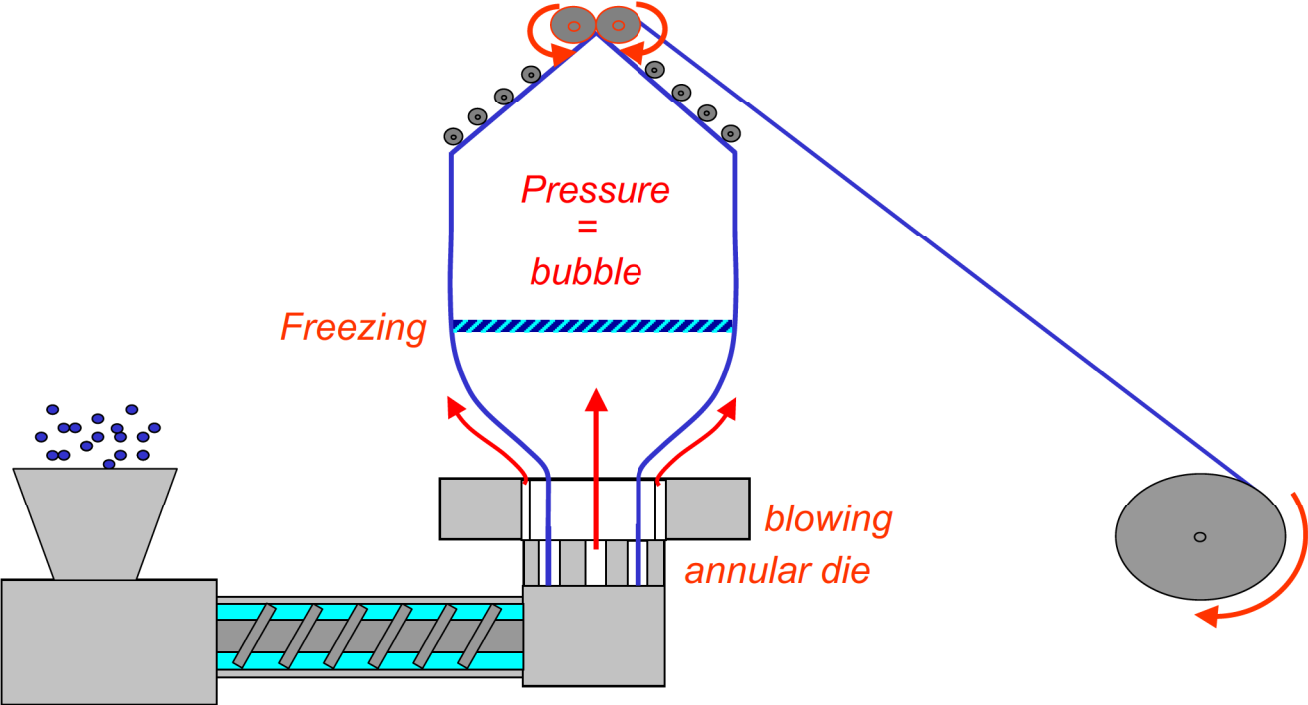


Multiple flights

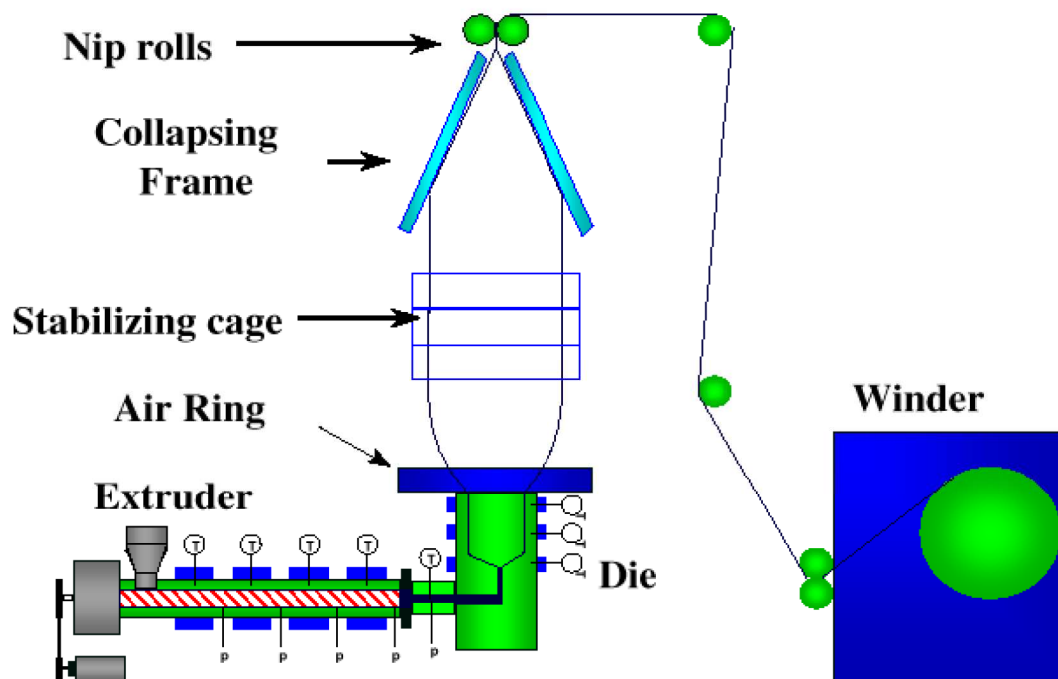


Barrier screw

Process Description



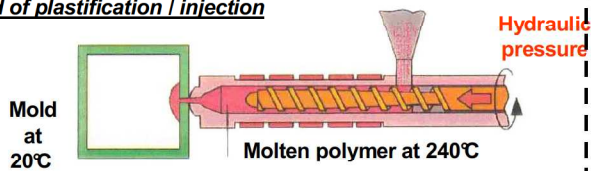
The Film Blowing Machine



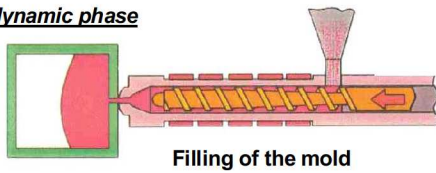
The process: molding cycle

- Influence of Process : Injection molding

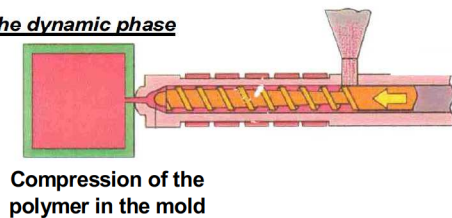
1- end of plastification / injection



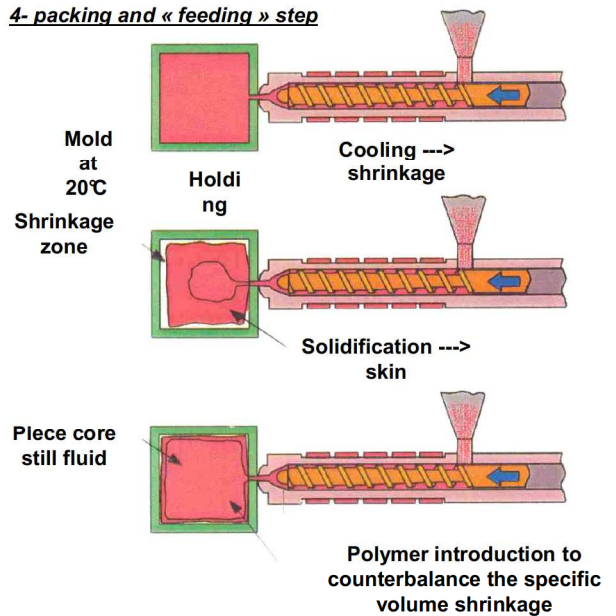
2- injection : dynamic phase



3- end of the dynamic phase



4- packing and « feeding » step

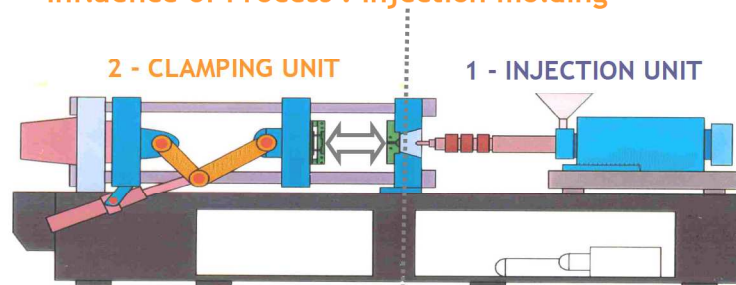


DYNAMIC PHASE

HOLDING/PACKING PHASE

Injection blow molding

Influence of Process : Injection molding



- To close the 2 parts of the mould
- To resist to the high pressure
- To cool the polymer into the cavity
- To release the part from the mould
- To feed the granules
- To convey and melt the granules
- To dose (meter) the part volume
- To force the viscous polymer into the mold under pressure

Structure-impact property relationship

- Influence of Process : Plastic foam molding

8. Plastic foam molding

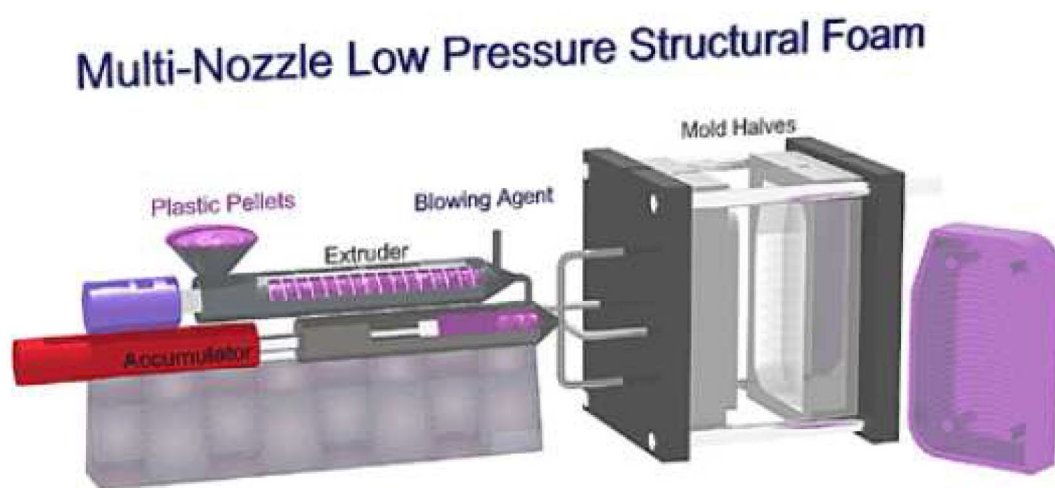
-low-pressure injection molding process that is capable of producing very large structural parts.

-The molten plastic material is injected into a mold after being mixed with a blowing agent or high-pressure gas.

-This produces bubbles in the plastic causing it to foam. The foam retains the properties of the plastic but weighs less because of reduced density.

Structure-impact property relationship

- Influence of Process : Plastic foam molding



LA JUSTE PLACE DE LA CHIMIE DANS L'EXPERTISE JUDICIAIRE

ETUDE DE CAS SIMON CHOUMER Expert CNIDECA-CNCEJ Spécialité : Génie chimique

I/ INTRODUCTION :

Les experts en chimie ont été reconnus par décret en 1908 (article 18 du 31.07.1908). C'est le deuxième collège d'experts reconnu après les médecins et codifié sous forme d'une spécialité (expert-chimiste), voici plus de cent ans.

En ce qui me concerne, nommé en 1973, comme expert près la Cour d'Appel de Paris, j'ai, sur l'ensemble du territoire français démêlé des centaines d'affaires liées à la Chimie. Ainsi, mon propos est, non pas de décortiquer un seul cas, mais de faire un tour d'horizon pour montrer la grande diversité des expertises liées à la chimie. La multiplicité et la variété de cette discipline en font la richesse et l'intérêt intellectuel. Il n'y a pas une, mais des chimies que je vais tenter de vous expliquer sachant que souvent nous devons estimer et reconstituer les phénomènes à postériori.

2/ DIVERSITE DE LA CHIMIE :

La chimie peut s'appliquer :

- aux êtres vivants , au sens large
- aux produits organiques (contenant tous au moins un atome de carbone)
- aux produits minéraux (ou inorganiques)
- en fait à tous les secteurs de notre vie et toutes les branches industrielles.

3/ EXEMPLE CONCRET D'EXPERTISE :

Tout au long de près de 40 ans d'expertises judiciaires, j'ai regroupé des exemples typiques ou atypiques particuliers sans tomber dans les détails de procédures (techniques ou juridiques).

.3.1 : Chimie des êtres vivants :

- Au cours d'une procédure opposant des exploitants agricoles de terrain le long d'une rivière à la commune, l'Association des Paysans représentant la partie demanderesse certifiait que la rivière avait débordé (mauvais drainage et mauvais entretien du lit de la rivière) avait détruit la récolte de céréales. La commune soutenait que la rivière n'avait débordé que de quelques mètres et refusait d'indemniser les exploitants agricoles.

Comment le prouver à postériori, le phénomène ayant disparu.....

Une étude minutieuse du terrain et de la flore, m'a permis de découvrir une plante typique des terrains humides : la renouée des marais (renouée persicaire) à plus de 50 mètres du bord de la

rivière. Ceci a ensuite été confirmé par l'analyse chimique des sols qui a montré une présence plus importante d'alcalino-terreux.

- un autre cas plus dramatique : nombreux décès dans une clinique privée suite à des opérations bénignes.

Les patients contractaient tous une maladie nosocomiale due à la présence d'un germe particulièrement agressif : staphylocoque doré.

Après avoir examiné la salle opératoire (tables et meubles en acier inoxydable), j'ai pu observer à la loupe grossissante des micro-cratères par endroits ainsi que des micro-fissures.

Après avoir interrogé les chirurgiens, sans succès, c'est le personnel d'entretien des salles qui m'a mis sur la voie. En effet, le personnel utilisait des bactéricides chlorés pour nettoyer les sols. Les vapeurs dégagées à base de chlore ont attaqué l'acier inoxydable en surface (l'acier inoxydable est particulièrement sensible à la corrosion par les halogènes et les chlorures) provoquant ainsi de petites rugosités profondes où pouvait se nicher le germe pathogène.

La clinique a été fermée pour changer le matériel.

- un autre exemple rapide concerne les poissons dans une pisciculture de truites arc-en-ciel.

Il s'est avéré que des truites normales étaient vendues comme truites saumonées car nourries avec des granulats contenant des pigments à base de caroténoïdes orangés

Par ailleurs, la mortalité importante des truites était due à la qualité de l'eau vive dont le pourcentage d'oxygène était inférieur à 8mg/l (limite tolérable pour la survie des truites) et ce à cause d'une forte eutrophisation du milieu.

3.2 Chimie organique :

3.2.1 Matériaux de synthèse :

Je vais développer plus particulièrement la chimie liée aux matériaux de synthèse et aux caoutchoucs.

Nous trouvons dans toutes les branches de l'industrie et de la vie courante des matériaux de synthèse sous toutes ses formes ; ils sont nommés couramment matériaux plastiques.

En fait, il y a trois familles principales de matériaux de synthèse :

- les thermoplastiques
- les thermodurcissables
- les compounds ou mélanges type caoutchouc

Les principaux problèmes rencontrés sur ces matériaux sont les suivants :

- mauvaise adaptation d'un matériau de synthèse pour une application donnée. Ainsi de nombreuses expertises ont porté sur la conservation des denrées ou des produits sensibles.

De même que pour le transport des fluides (liquides ou gazeux) où une erreur dans le choix du matériau peut conduire à de graves problèmes avec des incidences financières.

- erreurs de fabrication :

Dans de nombreuses expertises, l'expert découvre souvent de nombreuses erreurs dues à la fabrication des produits, à savoir :

- retrait non maîtrisé
 - retassures créant des tensions internes et des déformations de la pièce
 - tolérances de dimensions non respectées
 - erreurs dans la conception des moules.
-
- erreurs de formulations des mélanges :

Il est toujours difficile de déterminer les erreurs de formulation sans réaliser une analyse complète du produit. Par exemple, dans le cas des mélanges de caoutchouc synthétiques, nous avons souvent détecté des erreurs entre les EPDM, SBS, SBR, NR etc... associés à des charges minérales, des huiles, des anti-UV, lubrifiants etc...

Ces erreurs amènent souvent des dommages divers plus ou moins grave en fonction de l'utilisation du produit.

Les caractérisations de ces produits constitutifs sont toujours réalisées par des appareils de physique très élaborés dont la liste non exhaustive est placée dans l'un des chapitres ci-dessous.

3.2.2. Solvants

Un exemple intéressant est celui des risques d'explosion de certains solvants dilués dans l'air, ainsi, lors d'une expertise, il avait fallu déterminer les seuils d'explosivité successivement de l'acétone, du xylène et du toluène avec l'air.

Il s'est avéré que des rejets de ces solvants dans les canalisations d'eaux usées ont provoqué une explosion à plus de cent mètres dans une habitation non occupée et dont les siphons étaient secs.

De même, la connaissance des azéotrope de ces solvants entre eux et avec l'eau permet souvent d'éclairer l'expert sur des causes d'incidents.

3.2.3. Combustibles

Ce sont surtout les combustibles liquides qui donnent lieu à des incidents. Pour donner un exemple particulier sur les mazouts domestiques : lors d'une de mes expertises il avait été nécessaire d'analyser le colorant introduit dans le mazout pour en déterminer l'origine, ainsi la France et la Belgique n'utilisent pas le même colorant ni les mêmes concentrations. (le Rouge Ecarlate a 0,001% pour la France et le rouge azo-naphtalène amine a 0,01 % pour la Belgique.

Certaines sociétés de négoce de carburants peuvent, conformément à la réglementation des Douanes et du Fisc, réaliser elles-mêmes la coloration en ajoutant un mélange de Rouge Ecarlate et de Jaune dérivé de l'aniline.

Nous ne nous étendrons pas sur les pouvoirs calorifiques, résidus de combustion, etc...qui représentent la majorité des expertises sur les combustibles.

3.2.4 Odeurs

- destruction par post-combustion des odeurs de café torréfié
- analyses des odeurs par détecteurs ou chromatographie gazeuse

3.3. Chimie minérale :

3.3.1. Les eaux :

La Chimie des eaux en expertise représente à peu près 30 % des investigations en chimie minérale. On y trouve pêle-mêle, des problèmes de pollutions, de traitements ou de facteurs de corrosions.

- En ce qui concerne la pollution, on peut citer trois cas typiques :
 - . l'excès de composés phosphatés et nitrates dans l'eau provoque une eutrophisation non maîtrisée qui appauvrit l'eau en oxygène dissous néfaste à la vie aquatique des êtres vivants.
 - . le rejet de composés chlorés (à base d'eau de javel) a provoqué en Ile-de-France, la destruction de la flore sur plusieurs centaines de mètres, et ce parce que l'usine de fabrication d'arômes séchés qui lavait ses plantes à l'eau javalisée ,rejetait ses effluents directement dans la rivière !
 - . la création d'un complexe de fabrication de composés phosphorés dans la région d'Annecy a provoqué, par négligence et erreurs de conception, une pollution phosphorée dans le lac d'Annecy. Il a fallu créer une unité complexe de traitement de ces effluents pour éviter à l'usine de fermer.

3.3.2. Corrosions :

La corrosion principalement observée dans les tuyauteries qui véhiculent de l'eau est souvent due au phénomène d'Evans dit « aération différentielle ». Nous pourrions développer ce type de corrosion en les détaillant (corrosion galvanique, pitting,)

Un autre type de corrosion beaucoup plus rare est dû aux résidus de combustion des combustibles liquides (dioxyde de soufre et résidus solides corrosifs).

3.3.3. Métallurgie :

La chimie trouve là aussi une application pour :

- la détermination des qualités des métaux et alliages en particulier pour les aciers inox (18/8, 18/10 avec molybdène, titane etc...)

On trouve souvent des erreurs dans le choix des alliages pour des applications données.

Les études macro et microscopiques intergranulaires après corrosion permet souvent de comprendre l'origine de l'incident.

4/ MOYENS D'INVESTIGATIONS :

Depuis de nombreuses années, on note une évolution importante dans les moyens d'investigations physico-chimiques. On peut citer cette liste (non exhaustive) :

- Chimie analytique classique
- Chromatographie gazeuse et liquide associée à un spectromètre de masse
- Infra-rouges (surtout pour les matériaux organiques)
- RMN (résonance magnétique nucléaire)
- Microsonde de Castaing
- Micro-tomographie
- Thermo-gravimétrie
- Microscope à balayage électronique
- Spectrophotométrie UV et visible
- Spectrocolorimétrie et RMN
- Diffractomètre
- Etc....